

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
22 juillet 2004 (22.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/061003 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08L 83/07, C09K 3/10, C09J 183/04, C08K 5/56

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Centre de  
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-  
trielle, 85, rue des Frères Perret, F-69192 Saint Fons (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003476

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
25 novembre 2003 (25.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :  
02/15270 4 décembre 2002 (04.12.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GEORGE,  
Catherine [FR/FR]; 2 bis, rue des Mourrons, F-69290  
Saint Genis-les-Ollières (FR). POUCHOLON, Alain  
[FR/FR]; 2, rue G. Courteline, F-69330 Meyzieu (FR).  
ZANANDREA, Fabio [BR/FR]; 20, rue d'Essling,  
F-69003 Lyon (FR). STERIN, Sébastien [FR/FR]; 3, rue  
du Lavoisier, F-69450 Saint Cyr au Mont d'Or (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: SINGLE-COMPONENT, ADHESIVE, SILICON ELASTOMER COMPOSITION WHICH CAN BE CROSSLINKED  
BY POLYADDITION

(54) Titre : COMPOSITION ELASTOMERE SILICONE, ADHESIVE, MONOCOMPOSANTE ET RETICULABLE PAR PO-  
LYADDITION

(57) Abstract: The invention relates to adhesive silicon elastomer compositions which can be cross-linked by polyaddition. More specifically, the invention relates to the development of a single-component self-adhesive silicon elastomer. The inventive adhesive silicon elastomer composition which can be heat cross-linked by polyaddition (hydrosilylation) is of the type that comprises:  $\alpha$ / at least one polyorganosiloxane (POS) bearing ethylenic and/or acetylenic unsaturation(s), {POS with units =Si-[unsaturation]};  $\beta$ / at least one polyorganosiloxane (POS) bearing units =Si-H;  $\gamma$ / a catalytic assembly containing  $\gamma$ .1 at least one metallic catalyst (preferably platinum based),  $\gamma$ .2 and at least one cross-linking inhibitor;  $\delta$ / a filler;  $\epsilon$ / at least one adhesion promoter;  $\rho$ / at least one POS resin;  $\lambda$ / at least one thermal resistance agent; and  $\varphi$ / optionally at least one other functional additive. The invention also relates to the use of said adhesive silicon elastomer composition as a glue and/or in the production of joints.

(57) Abrégé : L'invention concerne des compositions Elastomères Silicones adhésives ESA réticulables par polyaddition. L'objet visé est la mise au point d'une ESA monocomposant, autoadhérente. Composition élastomère silicone, adhésive, et réticulable à chaud par polyaddition (hydrosilylation), cette composition étant du type de celles comprenant :  $\alpha$ / au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) porteur d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), {POS à motifs =Si-[insaturation]};  $\beta$ / au moins un polyorgano-siloxane (POS) porteur de motifs =Si-H;  $\gamma$ / un ensemble catalytique comportant  $\gamma$ .1 au moins un catalyseur métallique (de préférence à base de platine),  $\gamma$ .2 et au moins un inhibiteur de réticulation,  $\delta$ / une charge;  $\epsilon$ / au moins un promoteur d'adhérence;  $\rho$ / au moins une résine POS;  $\lambda$ / au moins un agent de tenue thermique;  $\varphi$ / éventuellement au moins un autre additif fonctionnel. L'invention a pour objet l'application de cette composition ESA à titre de colle et/ou pour la réalisation de joints.

WO 2004/061003 A1

**COMPOSITION ELASTOMERE SILICONE, ADHESIVE,  
MONOCOMPOSANTE ET RETICULABLE PAR POLYADDITION**

Le domaine général de l'invention est celui des composition élastomères  
5 silicones vulcanisables à chaud ("Room Temperature Vulcanising" : RTV ou "Liquid  
Silicone Rubber" : LSR), par des réactions de polyaddition (hydrosilylation), impliquant  
des polyorganosiloxanes (POS) porteurs de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  et des POS porteurs  
d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), ci-après dénommés POS porteurs de  
10 motifs  $\equiv\text{Si-}$ [insaturation], en présence d'un ensemble catalytique comprenant au moins un  
catalyseur métallique (de préférence à base de platine) et au moins un inhibiteur. Ces  
compositions peuvent être du type mono ou bicomposant.

La présente invention a donc pour objet une nouvelle composition Elastomère  
Silicone Adhésive (ESA), auto-adhérente, monocomposante, de rhéologie dite  
15 "consistante", réticulable à chaud par polyaddition selon une cinétique élevée, ayant une  
bonne tenue thermique à l'état réticulé.

La présente invention vise également l'application de cette composition  
Elastomère Silicone Adhésive (ESA), dans la fabrication de colle ou de joints in situ tels  
que des joints flués, des joints profilés sur pièce et des joints injectés ou surmoulés.  
20 Il peut s'agir notamment d'une colle permettant l'assemblage (à chaud) de substrats divers,  
par exemple en métal, en verre ou en plastique...., les substrats pouvant être dans la même  
matière ou dans une matière différente.

Dans ces applications, il convient de disposer d'une composition élastomère  
25 réticulable, dotée de propriétés rhéologiques telles qu'elles puissent être aisément à mise  
en forme et/ou applicable sur des substrats à assembler et/ou à joindre (rhéologie adaptée),  
d'une part, et telle qu'elle soit apte à conserver la forme qu'on leur a donnée au moins  
pendant le temps nécessaire à la réticulation qui permet de fixer définitivement la mémoire  
de la forme visée. On peut qualifier les pâtes de silicone élastomère réticulable dans cet  
30 état rhéologique, de coulantes ou pompables. Un tel comportement rhéologique est  
particulièrement bienvenu dans les applications de collage, de formation de joints in situ,  
de moulage, et d'estampage/tampographie, entre autres. Dans le cas de pièces à coller en  
textile, cette rhéologie permet d'éviter une imprégnation trop importante du tissu par la  
colle.

35 Toujours en ce qui concerne le collage, mais cette fois en particulier dans le domaine de  
l'électroménager où les cadences industrielles de fabrication sont fort élevées, il est  
notamment tout à fait souhaitable que :

- la colle ESA ait une rhéologie adaptée aux opérations de dépôt et d'assemblage exécutées à ces hautes cadences, et plus précisément qu'elle permette notamment de déplacer (ou manipuler) les pièces assemblées avant la prise de la colle (réticulation) sans que cela n'entraîne de décalage indésirable des pièces assemblées l'une par rapport à l'autre ;
- la colle ESA ait une cinétique rapide de réticulation à chaud et donc compatible avec les cadences élevées de fabrication ;
- la colle ESA soit thermiquement stable à l'état réticulé (propriété indispensable notamment pour le collage de porte de four) ;
- la colle ESA soit auto-adhérente sur les substrats à assembler ;
- et enfin que cette colle ESA soit commode à manipuler.

Sur ce dernier point, il est clair qu'une formulation monocomposant stable au stockage l'emporte nettement sur une formulation bicomposant de polyaddition à chaud, qui reste pourtant celle qui est la plus courante en pratique.

Après réticulation, la colle est suffisamment stable thermiquement pour pouvoir être appliquée pour le collage de portes de four.

Pour tenter d'atteindre ces caractéristiques rhéologiques, il a été proposé d'utiliser des thixotropants permettant d'épaissir, dans une juste mesure, les compositions élastomères silicones, sans affecter pour autant leur malléabilité, leur fluidité nécessaire à leur manipulation et à leur mise en forme. Parmi les thixotropants classiques utilisables, on peut citer les systèmes à base d'amine (chaîne polymère de préférence silicone greffé par des fonctions amines primaires ou amines secondaires) ou de polyglycols. Ces thixotropants classiques n'ont pas permis jusqu'à maintenant d'épaissir de manière satisfaisante toutes les formulations silicones polyaddition et ouvrir ainsi d'intéressantes perspectives dans des applications pour lesquelles cette caractéristique est fondamentale. Il est connu d'épaissir les élastomères vulcanisables à chaud (EVC) au peroxyde, à l'aide de PolyTétraFluoroÉthylène (PTFE) commercialisée sous la marque téflon®.

Par ailleurs, le brevet français FR-B-2 791 994 divulgue composition élastomère silicone, réticulable par polyaddition, dotée d'un comportement rhéologique non coulant, autoadhérente, et du type de celles comprenant des polyorganosiloxanes (POS) porteurs de motifs  $\equiv\text{Si-alcényle}$  en  $\text{C}_2\text{-C}_6$  et de motifs  $\equiv\text{Si-H}$ , du polytétrafluoroéthylène (PTFE : téflon®), à titre d'agent thixotropant. Les applications visées pour cette composition sont : moulage, estampage, tampographie, réalisation de joints in situ et collage notamment de textile.

Cette composition peut notamment comprendre un bicomposant formé par des parties P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> soigneusement mélangées. P<sub>1</sub> contient de la résine POS de structure MM<sup>Vi</sup>DD<sup>Vi</sup>Q faite de: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>0,5</sub> (motifs M), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ViSiO<sub>0,5</sub> (motifs M<sup>Vi</sup>), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO (motifs D) et SiO<sub>2</sub> (motifs Q); un POS : PolyDiMéthylSiloxane à motifs (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ViSiO<sub>0,5</sub>, une charge de terre de diatomées (CELITE® 350), de l'oxyde de magnésium en poudre, l'orthotitanate de butyle qui est l'un des trois composants d'un promoteur d'adhérence, un catalyseur au platine métal sous la forme d'un complexe métallique, connu sous le nom de catalyseur de Karstedt. Une autre charge formée par un mélange poudreux à base de Téflon (Du-Pont, Résine T CN®) et de 50 quartz broyé (SIFRACO C-600). P<sub>2</sub> a la même composition que P<sub>1</sub>, à l'exception du catalyseur et comporte en outre un poly(diméthyl) (hydrogénométhyl)siloxane, bloqué par des motifs (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSiO<sub>0,5</sub>, un 2<sup>ème</sup> et un 3<sup>ème</sup> éléments du promoteur d'adhérence, respectivement : vinyltriméthoxysilane (VTMO) et glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) et un inhibiteur à base d'éthynylcyclohexanol.

Une fois les parties P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> mélangées, la stabilité de cette composition bicomposante à froid en atmosphère ambiante est limitée à quelques jours.

Dans un tel état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention, est de fournir une composition élastomère silicone adhérente (ESA), autoadhérente, réticulable à chaud par polyaddition, dotée d'un comportement rhéologique performant et adapté à des cadences industrielles notamment pour ce qui concerne le collage, thermiquement stable, commode à manipuler et surtout se présentant sous la forme d'une formulation monocomposante.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition ESA auto-adhérente, monocomposante, apte à réticuler rapidement à chaud par polyaddition, stable à température ambiante pendant de longues périodes (e.g. plusieurs semaines à plusieurs mois).

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir une composition silicone élastomère adhérente (ESA), susceptible d'être facilement mise en forme et apte à conserver la forme ainsi façonnée, au moins pendant le temps nécessaire à la réticulation.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition ESA du type de celle définie dans les objectifs énoncés ci-dessus, dont la rhéologie est telle qu'elle permette un dépôt aisé sur au moins l'une des deux pièces à assembler, puis l'assemblage des deux pièces dans des positions relatives déterminées, tout en conservant la possibilité de manipuler/déplacer les pièces assemblées avant la prise (réticulation) de la colle ESA, sans modifier les positions relatives déterminées susvisées.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une composition élastomère silicone adhérente (ESA), type polyaddition, et en particulier autoadhérente et qui puisse être obtenue de manière simple et économique.

5 Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'application de la composition élastomère silicone adhérente (ESA), réticulable par polyaddition, -en particulier autoadhérente-, dans le collage par exemple de matériaux fibreux e.g. de textiles, notamment dans la sellerie.

10 Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'application d'une composition élastomère silicone adhérente (ESA), réticulable à chaud et en particulier autoadhérente, dans la fabrication de joints in situ tels que des joints flués, des joints profilés en place et des joints injectés ou surmoulés.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé d'application d'une composition élastomère silicone adhérente (ESA), réticulable par polyaddition à chaud en particulier et autoadhérente.

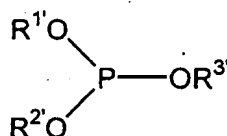
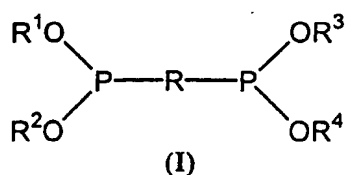
15 Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir une colle comprenant l'élastomère silicone adhérent (ESA), et en particulier autoadhérent sus-visé.

20 Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne, en premier lieu, une composition élastomère silicone, adhésive et réticulable à chaud par polyaddition (hydrosilylation), cette composition étant du type de celles comprenant :

- ♦  $\alpha$ / au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) porteur d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), {POS à motifs  $\equiv\text{Si}$ -[insaturation]};
- ♦  $\beta$ / au moins un polyorganosiloxane (POS) porteur de motifs  $\equiv\text{Si-H}$ ;
- 25 ♦  $\gamma$ / un ensemble catalytique comportant :
  - ~  $\gamma.1$  au moins un catalyseur métallique (de préférence à base de platine),
  - ~  $\gamma.2$  et au moins un inhibiteur de réticulation,
- ♦  $\delta$ / une charge ;
- ♦  $\epsilon$ / au moins un promoteur d'adhérence ;
- 30 ♦  $\rho$ / au moins une résine POS ;
- ♦  $\lambda$ / au moins un agent de tenue thermique ;
- ♦  $\phi$ / éventuellement au moins un autre additif fonctionnel ;

caractérisée en ce qu'elle est monocomposante et en ce que l'inhibiteur de réticulation  $\gamma.2$  est sélectionné dans le groupe de composés de formule (I) ou (II) suivantes :

5



dans lesquelles :

R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup> et R<sup>3'</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryle substitué ou non, notamment :

- 5        i.        un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,
- ii.        un radical alkyle comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou
- 10       iii.        un radical aryle ou alkylaryle, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

15        Il est du mérite des inventeurs d'avoir procédé à cette sélection d'inhibiteurs spécifiques parmi la vaste famille des phosphines. Cette modalité inventive donne accès à des ESA de type RTV ou LSR, qui ont pour grand avantage d'être des formulations monocomposantes, stables au stockage, dotées d'un comportement rhéologique performant et adapté à des cadences industrielles notamment pour ce qui concerne le collage,

20        commode à manipuler, et enfin économiques.

Les compositions ESA selon l'invention ont vocation à être utilisées à des fins d'assemblage et/ou pour assurer l'étanchéité.

Sans que cela ne soit limitatif, il doit être indiqué que la réticulation à chaud de la composition ESA selon l'invention, s'entend à une température par exemple comprise

25        entre 50 et 200° C, de préférence entre 100 et 150° C, en atmosphère ambiante.

Il s'agit naturellement d'un compromis temps/température que l'homme du métier pourra déterminer aisément selon la formulation considérée.

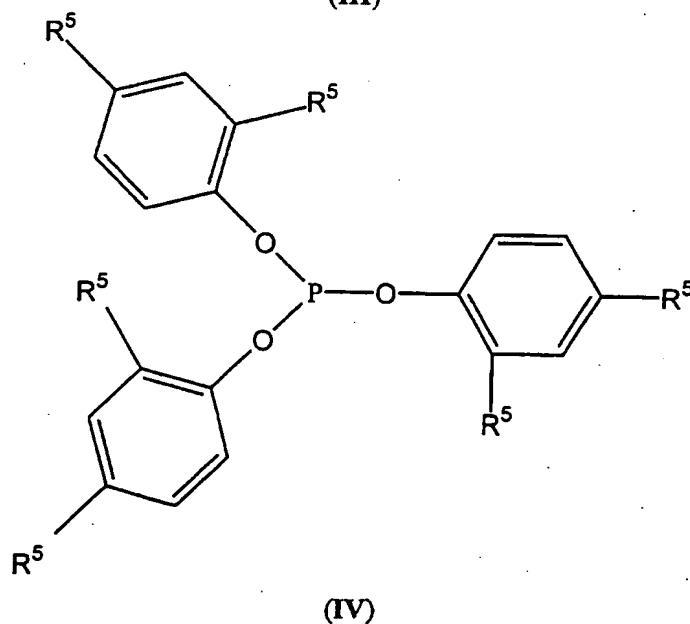
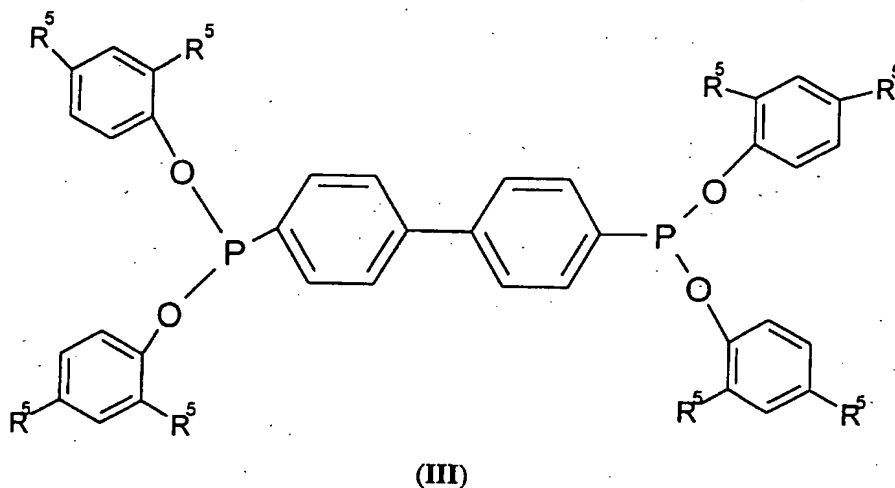
Dans les formules (I) & (II) des inhibiteurs  $\gamma.2$ , R est avantageusement un radical alkyle cyclique ou un radical aryle, de préférence le bi-phényle.

Les radicaux  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^1', R^2'$  et  $R^3'$  des formules (I) & (II) de l'inhibiteur  $\gamma.1$ , sont des alkyles cycliques, des aryles ou des alkylaryles, de préférence des phényles substitués, et de manière plus préférée encore des tertio-butyl-phényles.

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^1', R^2'$  et  $R^3'$  sont avantageusement identiques.

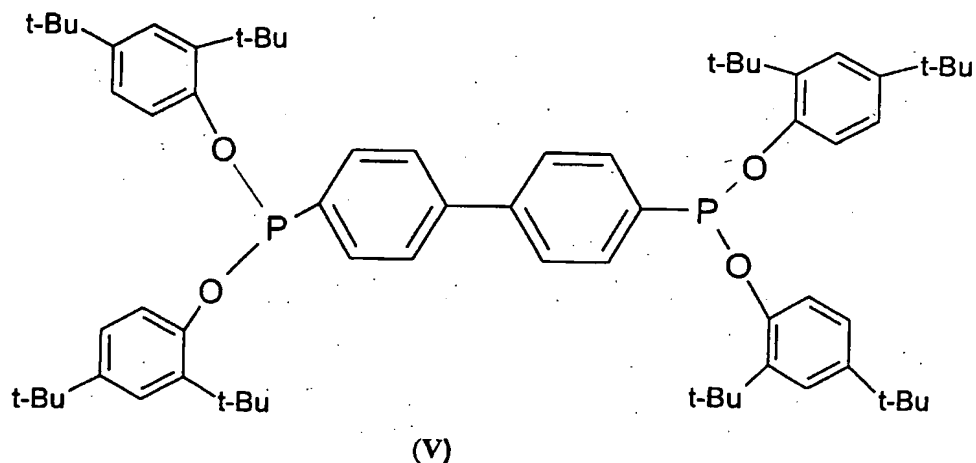
On préfère les composés à radicaux aryle ou alkyle cycliques pour leur activité inhibitrice de plus longue durée que les composés à radicaux alkyle linéaires ou ramifiés.

Les inhibiteurs préférés répondent à la formule (III) ou (IV) :

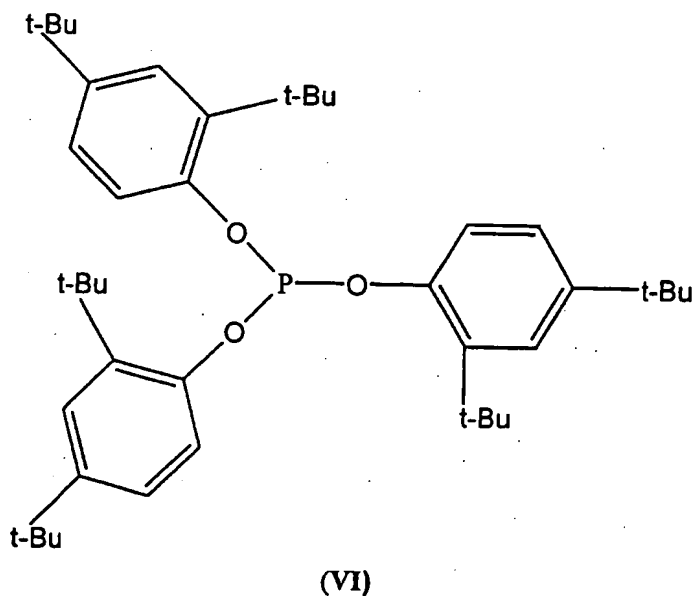


dans lesquelles les radicaux  $R^5$ , identiques ou différents, de préférence identiques, sont des alkyles linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

Suivant mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, l'inhibiteur  $\gamma.2$   
5 répond aux formules (V) ou (VI) :



10



L'inhibiteur de formule (V) est également référencé sous numéro de CAS :  
15 38613-77-3.

En d'autres termes, les ratios molaires métal du catalyseur sur inhibiteur peuvent être compris entre 1/0,5 et 1/10, de préférence entre 1/1 et 1/5.



Les catalyseurs  $\gamma.1$  avantageusement utilisés dans l'ensemble catalytique  $\gamma$  de la composition selon l'invention, comprennent tous les catalyseurs utiles pour l'hydrosilylation de POS porteurs de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  et de POS porteurs de motifs  $\equiv\text{Si-}$  [insaturation éthylénique ou acétylénique]. Il peut donc s'agir de composés du platine, du rhodium, de l'iridium, du nickel, du ruthénium et/ou du palladium. Il s'agit plus particulièrement de composés de l'iridium ou encore mieux du platine.

Le composé du platine peut être tout complexe du platine et d'un produit organique, e.g. ceux décrits dans les brevets US-B-3 159 601, US-B-3 159 602, US-B-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, ou tout complexe du platine et d'organosiloxanes vinyllés, e.g. ceux décrits dans les brevets US-B-3 419 593, US-B-3 715 334, US-B-3 377 432 et US-B-3 814 730.

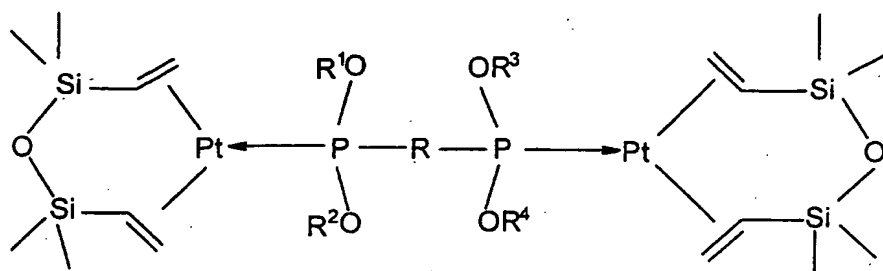
On peut citer l'acide chloroplatinique, un acide chloroplatinique modifié par un alcool, ou encore un complexe de l'acide chloroplatinique avec une oléfine, un aldéhyde ou un vinylsiloxane entre autres. Le brevet US-B-2 823 218 divulgue un catalyseur d'hydrosilylation du type acide chloroplatinique et le brevet US-B-3 419 593 est relatif à des catalyseurs formés par des complexes d'acide chloroplatinique et d'organosilicone du type vinylsiloxane. Des complexes de platine et d'hydrocarbures utiles comme catalyseur d'hydrosilylation sont divulgués par les brevets US-B-3 159 601 et 3 159 602. Le brevet US-B-3 723 497 décrit un acétylacétonate de platine et le brevet US-B-3 220 972 a pour objet des catalyseurs à base d'alcoolate de platine.

Les catalyseurs  $\gamma.1$  plus spécialement sélectionnés conformément à l'invention sont des complexes platine/siloxane insaturés, en particulier les complexes platine/vinylsiloxane, notamment ceux obtenus par réaction entre un halogénure de platine et un matériau organosilicique insaturé tel qu'un silane insaturé ou un siloxane insaturé, e.g. selon l'enseignement de US-B-3 775 452 auquel l'homme du métier peut se reporter. L'invention s'applique de préférence à la solution ou complexe de Karstedt décrit plus haut.

S'agissant des proportions  $\gamma.1/\gamma.2$  et conformément à une modalité préférée de l'invention, le ratio pondéral Phosphore de  $\gamma.2$ /Platine de  $\gamma.1$  est tel que :

- $\text{P/Pt} \geq 1$
- de préférence  $5 \geq \text{P/Pt} \geq 1$
- et plus préférentiellement encore  $4 \geq \text{P/Pt} \geq 1$

L'ensemble catalytique  $\gamma$  retenu comprend un mélange du catalyseur  $\gamma.1$  et de l'inhibiteur  $\gamma.2$ , ce mélange conduisant à une nouvelle espèce complexe entre ces deux composés. Sans vouloir être lié à la théorie, on pense qu'à partir du complexe de Karstedt et d'un inhibiteur de formule (I), l'espèce nouvelle (I') présente une structure du type :



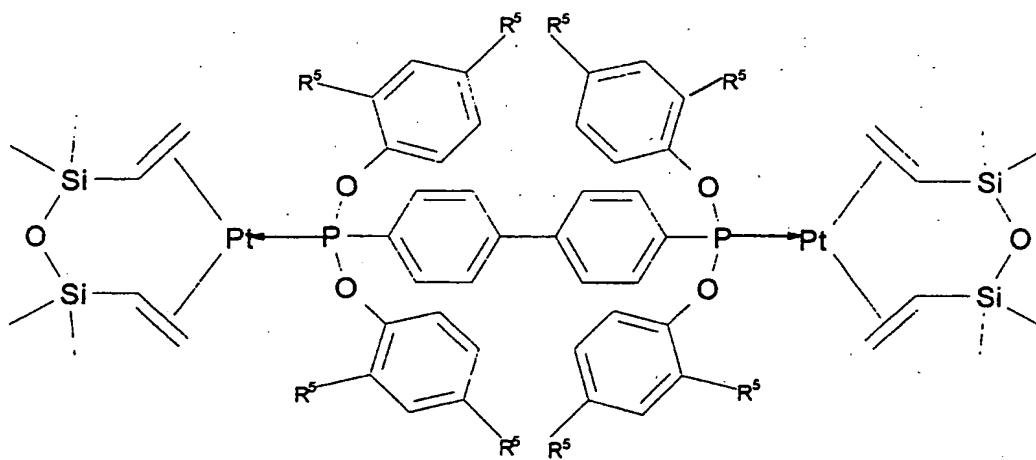
(I')

R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> ayant les significations données au regard de la formule (I).

5

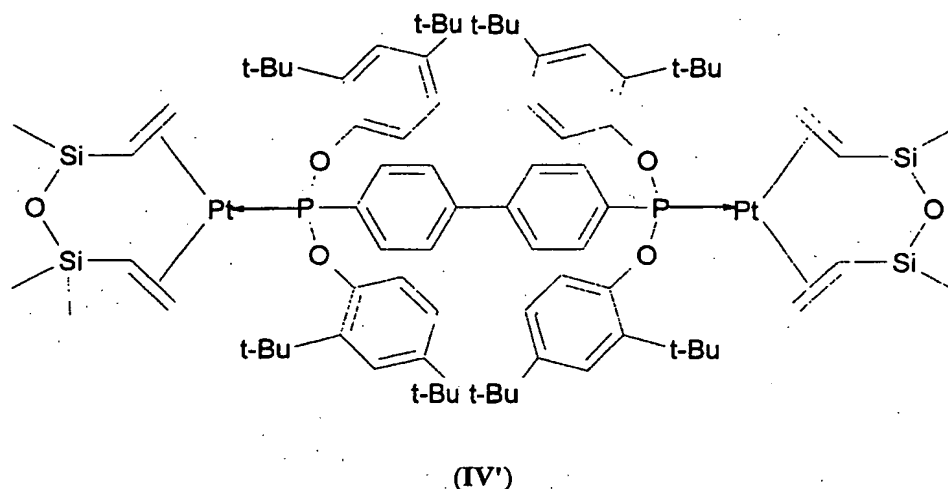
Avec les inhibiteurs de formule (III) et (V), sans vouloir être lié à la théorie, on pense que les espèces nouvelles (III') et (V') ont respectivement les structures suivantes :

10



(III')

15



5

Dans les formules (I'), (III') et (IV'), les flèches représentent les interactions entre les orbitales des atomes de P et de Pt.

10

Très avantageusement, les inhibiteurs employés dans la composition selon l'invention, e.g. les inhibiteurs  $\gamma.2$  de formule (III), sont solubles dans les silanes ou siloxanes insaturés, (e.g. les vinylsiloxanes), et dans les solutions platine/siloxane insaturé, e.g. platine/vinylsiloxane. Ces vinylsiloxanes peuvent être par exemple l'hexaméthylcyclotétraorganosiloxane ( $M_2$ ) ou l'octaméthylcyclotétraorganosiloxane ( $D_4$ ). Il en résulte une plus grande facilité de mise en œuvre lors du mélange avec des huiles silicones.

Pour la préparation d'une telle solution catalytique, on mélange la solution de catalyseur  $\gamma.1$  et l'inhibiteur  $\gamma.2 = (III)$  jusqu'à dissolution complète de l'inhibiteur. De préférence, on ajoute l'inhibiteur dans la solution de catalyseur.

15

Une autre manière intéressante d'introduire cet inhibiteur dans la formulation

ESA est de préparer un additif. Cet additif est constitué d'une huile silicone vinylée de viscosité inférieure à 100 000 mPa.s, dans laquelle est ajouté au moins un inhibiteur de formule (III) ou (IV). Puis ce mélange est agité et chauffé à une température de fusion supérieure à celle des inhibiteurs (par exemple autour de 100°C pour l'inhibiteur  $\gamma.2 = (III)$ ), ce qui permet d'obtenir une dispersion de ces inhibiteurs dans une huile silicone.

Enfin, lorsque le mélange est froid, le catalyseur  $\gamma.1$  à base de Pt est additionné, ce qui conduit à un additif formé par un complexe Pt/inhibiteur.

20

Suivant une modalité particulière de l'invention, à la composition comprenant les POS  $\alpha$  et  $\beta$  et l'ensemble catalytique selon l'invention, on peut rajouter un inhibiteur de formule (I) à (IV), notamment en solution dans un vinylsiloxane, ou un autre inhibiteur

de réticulation, par exemple un alcool acétylénique (FR-A-2 372 874, FR-A-1 528 464), un composé de type maléate (US-B-4 256 870 et US-B-4 530 989) ou un composé de type acétylène dicarboxylate (US-B-4 504 645 et US-B-4 347 346).

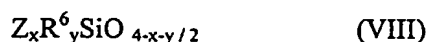
L'ensemble catalytique  $\gamma$  selon l'invention peut être simplement mélangé au POS  $\alpha$  ou au POS  $\beta$ , ou au mélange des POS  $\alpha$  et  $\beta$ , avant ou après addition des autres ingrédients.

Outre cet ensemble catalytique judicieusement sélectionné, la composition selon l'invention comprend aussi des POS  $\alpha$  &  $\beta$ , qui peuvent être avantageusement parmi les espèces suivantes :

♦ le ou les POS  $\alpha$  comprennent des motifs siloxyles



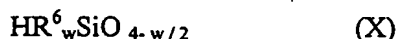
et des motifs siloxyles de formule :



♦ le ou les POS  $\beta$  comprennent des motifs siloxyles



et des motifs siloxyles de formule :



formules dans lesquelles les divers symboles ont la signification suivante :

⇒ les symboles  $R^6$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupement de nature hydrocarbonée non hydrolysable, ce radical pouvant être :

- \* un radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et pouvant comporter de 1 à 6 atomes de chlore,
- \* des radicaux cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et pouvant contenir de 1 à 4 atomes de chlore,
- \* des radicaux aryles, alkyaryles et ayant de 6 à 8 atomes de carbone et pouvant contenir de 1 à 4 atomes de chlore,
- \* des radicaux cyanoalkyle ayant de 3 à 4 atomes de carbone ; les groupes méthyle ; éthyle ; propyle ; isopropyle ; butyle ; isobutyle ; n-pentyle ; t-

butyle ; chlorométhyle ; dichlorométhyle ;  $\alpha$ -chloroéthyle ;  $\alpha,\beta$ -dichloroéthyle ;

$\beta$ -cyanoéthyle ;  $\gamma$ -cyanopropyle, phényle : p-chlorophényle ;

m-chlorophényle ; dichloro-3,5 phényle ; trichlorophényle ;

5 tétrachlorophényle ; o-, p- ou m-totyle ; xylyles comme diméthyl-2, 3-phényle, diméthyl-3, 4-phényle, étant préférés ; les radicaux méthyle et phényle étant particulièrement préférés ;

⇒ les symboles Z, représentant un groupe alcényle en  $C_2-C_6$  (de préférence vinyle) ;

⇒ n = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

10 ⇒ x = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;

⇒ y = un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;

⇒ la somme x + y se situe dans l'intervalle allant de 1 à 3,

⇒ w = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3.

15 La nature du polyorganosiloxane et donc les rapports entre les motifs siloxyles (VII) et (VIII) et la répartition de ceux-ci, sont comme on le sait, choisis en fonction du traitement de réticulation qui sera effectué sur la composition durcissable en vue de sa transformation en élastomère.

Comme exemples de motifs siloxyles de formule (VIII) constituant le POS, on  
20 peut citer : vinyl diméthylsiloxyle, vinylphénylméthylsiloxyle, vinylméthylsiloxyle et vinylsiloxyle.

Les motifs diméthylsiloxyle, méthylphénylsiloxyle, diphénylsiloxyle, méthylsiloxyle et phénylsiloxyle sont des exemples de motifs siloxyle de formule (VII) du POS.

Des exemples de POS sont des composés linéaires et cycliques comme :

- 25
- les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyle,
  - les copolymères (méthylvinyle)(diméthyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
  - les copolymères(méthylvinyle)(diméthyle)polysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyles,
- 30
- ou les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

Les compositions polyorganosiloxanes selon l'invention sont mono-composantes, et stables pendant très longtemps à froid. Elles réticulent seulement à la  
35 chaleur (50-200° C, de préférence 100-150° C) par des réactions de polyaddition, essentiellement par réaction de groupements hydrogénosilylés sur des groupements alkénysilylés.

Les polyorganosiloxanes entrant dans ces compositions sont en général constitués par des couples à base, d'une part, d'un polysiloxane linéaire, ramifié ou réticulé constitué de

motifs (VIII) dans lesquels le reste Z représente un groupement alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (de préférence vinyle), et où x est au moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (VII), et d'autre part, d'un hydrogénopolysiloxane POS ≡SiH linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (VIII) dans lesquels le reste Z représente alors un atome d'hydrogène et où x est au moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (VII).

Concernant le polyorganohydrogénosiloxane β, il est avantageusement choisi parmi les homopolymères et les copolymères linéaires, cycliques ou en réseau présentant en moyenne, par molécule, de préférence au moins 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium différents et dont les radicaux organiques liés aux atomes de silicium sont choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle ; 60% molaire au moins de ces radicaux (et de préférence la totalité de ces radicaux) étant des radicaux méthyle.

Selon une disposition avantageuse, le POS (β) est utilisé en quantité telle que le rapport molaire des fonctions hydrures du POS (β) sur les groupes vinyles POS (α) soient compris entre 1,1 et 4.

Des exemples de motifs siloxyles composant le POS (β) sont H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>, H(CH<sub>3</sub>)SiO<sub>2/2</sub>, H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO<sub>2/2</sub>.

A titre d'exemples de POS (β), on peut citer :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- les copolymères à motifs (diméthyle)-(hydrogénométhyle) polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- les copolymères à motifs (diméthyle)(hydrogénométhyle) polysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- les (hydrogénométhyles)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- les (hydrogénométhyles)polysiloxanes cycliques.

Ces POS α & β sont par exemple respectivement un polyorganovinylsiloxane et un polyorganohydrogénosiloxane. Les substituants organiques autres que les groupements réactifs vinyle et hydrogène, sont par exemple des méthyles ou des cyclohexyles. Les hydrogènes et les vinyles sont portés par des motifs siloxyles M = [ R<sub>3</sub>SiO- ] et/ou D = [ -(R)<sub>2</sub>SiO- ] et/ou T = [ -(R)SiO- ].

Ces motifs M, D hydrogénés ou vinylés comportent respectivement chacun un ou plusieurs H ou Vinyle, de préférence un seul.

Le nombre de motifs ≡SiH ou ≡SiVi par molécule est de préférence supérieur ou égal à 2. Cela peut notamment représenter de 0,01% à 10 % (de préférence 0,1 à 2 %) de vinyle en poids pour le POS α et de 0,001 % à 5 % (de préférence 0,05 à 2 %) d'hydrogène en poids pour le POS β.

Des POS  $\beta$  appropriés sont :

- les polyméthylhydrogénosiloxanes à extrémités  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,
- les polydiméthylsiloxanes à extrémités  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,
- les copolymères méthylhydrogénodiméthylsiloxanes à extrémités  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,
- 5 ○ les copolymères méthylhydrogénométhylsiloxyoctylsiloxanes,
- et les polymères méthylhydrogénocyclosiloxanes.

En général, les POS  $\alpha$  &  $\beta$  ont une masse moléculaire moyenne comprise entre  $1.10^2$  et  $1.10^7$  (g/mol).

10

Les compositions selon l'invention peuvent être de type RTV ou LSR. A titre indicatif, les compositions silicone RTV élastomères réticulables ont une viscosité  $\eta_{\text{RTV}}$  à 25°C, telle que  $\eta_{\text{RTV}} \leq 100\,000$  mPa.s et les compositions silicones LSR élastomères réticulables ont une viscosité  $\eta_{\text{LSR}}$ , telle que

15

$$100\,000 \leq \eta_{\text{LSR}} \leq 2\,000\,000 \text{ mPa.s}$$

S'agissant des POS polyaddition mis en œuvre dans les compositions selon l'invention (POS  $\alpha$  – voire  $\rho$ ), on en distingue plusieurs classes qui se différencient par leur viscosité et qui définissent des compositions élastomères silicones polyaddition de type RTV ou LSR.

Dans le cas des compositions RTV réticulant par des réactions de polyaddition, le (ou les) constituant(s) polyorganosiloxane(s) POS  $\alpha$  et/ou  $\rho$  sont choisis parmi ceux porteur(s) de groupements alcényle-silylés, lesquels présentent avantageusement une viscosité  $\eta$  à 25°C :

25

$$200 \leq \eta \leq 200\,000 \text{ mPa.s.}$$

$$\text{de préférence } 500 \leq \eta \leq 100\,000 \text{ mPa.s.}$$

Dans le cas des compositions LSR réticulant par des réactions de polyaddition, le(ou les) POS  $\alpha$  et/ou  $\rho$  porteur(s) de groupements alcényle-silylés ont, par exemple une viscosité  $\eta'$  à 25°C :

30

$$10\,000 \leq \eta' \leq 500\,000 \text{ mPa.s.}$$

Dans les cas des compositions polyorganosiloxanes RTV ou LSR, le (ou les) constituant(s) polyorganosiloxane(s)  $\beta$  porteur(s) de groupements hydrogène-silylés a(ont) généralement une viscosité à 25°C au plus égale à 10 000 mPa.s et, de préférence, comprise entre 5 et 1000 mPa.s.

35

Toutes les viscosités dont il est question dans le présent exposé correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement représentatif de son utilisation.

Selon une variante, il est envisageable que la composition selon l'invention  
5 comprenne des mélanges de POS différents par leur nature et/ou par leur viscosité.

Plus précisément, la composition selon l'invention comprend:

- $\alpha$  – au moins un POS présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> liés au silicium ;
- 10 -  $\beta$  – au moins un POS présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- $\gamma$  – un ensemble catalytique tel que défini supra ;
- $\varepsilon$ / un promoteur d'adhérence de préférence binaire, et plus préférentiellement encore consistant en :
  - 15  $\Delta \varepsilon.1 \Delta$  au moins un organosilane alcoxylé contenant par molécule, au moins un groupe alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>,
  - $\Delta \varepsilon.2 \Delta$  au moins un composé organosilicé comprenant au moins un radical époxy ;
- $\delta$ / une charge :
  - 20  $\circ \delta.1$  renforçante,
  - $\circ \delta.2$  non renforçante (semi-renforçante) ou de bourrage,
  - $\circ \delta.3$  ou microsphérique ;
- $\rho$ / éventuellement au moins une résine POS porteuse de motifs siloxyle T et/ou Q, éventuellement M et/ou D et de motifs siloxyle alcénylés -de  
25 préférence vinylés de type M<sup>Vi</sup> et/ou D<sup>Vi</sup>-, les résines de type M M<sup>Vi</sup> D D<sup>Vi</sup> Q étant tout particulièrement préférées ;
- $\lambda$ / éventuellement au moins un additif de tenue thermique ;
- $\phi$ / éventuellement au moins un autre additif fonctionnel.

30 La charge renforçante  $\delta.1$  peut être choisie parmi les matières minérales, en particulier siliceuses.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leurs mélanges. Ces poudres présentent une  
35 taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique BET supérieure à 50 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g, notamment entre 90 et 350 m<sup>2</sup>/g.



La charge  $\delta.2$  non renforçante ou semi-renforçante (de bourrage) est avantagement mise en œuvre à titre de complément à la charge  $\delta.1$  de renfort. Cette charge  $\delta.2$  peut elle aussi être sélectionnée dans le groupe des matières minérales comprenant entre autres les charges siliceuses semi-renforçantes, telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé.

$\delta.2$  peut être aussi une matière minérale non siliceuse. Des exemples de charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde de magnésium, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum, la chaux éteinte, les terres de diatomées, le quartz broyé et le zircon broyé.

Ces charges non siliceuses ont une granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300  $\mu\text{m}$  et une surface BET inférieure à 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

De façon pratique mais non limitative, les charges employées peuvent être un mélange de quartz et de silice.

Les charges peuvent être prétraitées par tout produit approprié, e.g. par des chlorosilanes, des cyclosiloxanes ou de l'hexaméthylidisilazane (HMDZ), ou d'autres composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage, tels que des organochlorosilanes, des diorganocyclopolysiloxanes, des hexaorganodisiloxanes, des hexaorganodisilazanes ou des diorganocyclopolysilazanes (brevets français FR-A-1 126 884, FR-A-1 136 885, FR-A-1 236 505, brevet anglais GB-A-1 024 234).

Ainsi, la charge siliceuse renforçante  $\delta.1$  peut par exemple être traitée in situ par un agent de "compatibilisation", de préférence de type HMDZ, en présence du POS ( $\alpha$ ).

Par traitement in situ de la charge siliceuse, on entend la mise en présence de la charge et de l'agent de compatibilisation avec au moins une portion d'huile silicone polyorganosiloxane ( $\alpha$ ). De manière particulièrement préférée, cela consiste essentiellement à introduire de l'agent de compatibilisation (AC) en deux temps dans le milieu de préparation :

- d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à la mise en présence d'au moins une partie de l'huile silicone mise en œuvre avec au moins une portion de la charge siliceuse utilisée, cette introduction d'AC (portion 1) s'opérant en une ou plusieurs fois et correspondant à une proportion inférieure ou égale à 8%, de préférence à 5% et, plus préférentiellement encore, à 3% en poids sec par rapport à la charge totale ;
- et d'autre part (portion 2), après cette mise en présence d'huile silicone/charge.

L'agent de compatibilisation de la portion (1) est ainsi choisi parmi des molécules qui satisfont à au moins deux critères :

- présenter une interaction forte avec la silice (liaisons hydrogène) et avec l'huile silicone environnante ;
- 5 - être elles-mêmes ou leurs produits de dégradation, aisément évacuables du mélange final par chauffage sous vide ou sous courant gazeux.

Les composés de bas poids moléculaire sont donc préférés.

L'agent de la portion (1) pourra être par exemple :

- 10 - un silazane, de préférence un disilazane, ou leurs mélanges, l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) étant préféré et pouvant être associé au divinyltétraméthylidisilazane,
- un siloxane hydroxylé di- ou de préférence mono-fonctionnel,
- une amine telle que l'ammoniaque ou une alkylamine de bas poids moléculaire comme la diéthylamine,
- 15 - un acide organique de bas poids moléculaire comme les acides formique ou acétique.

Cet agent de la portion (1) est de préférence mis en œuvre en présence d'eau.

Les agents de compatibilisation de la portion (2) peuvent être choisis parmi les différents silazanes et disilazanes rencontrés ci-dessus, pris seuls ou en mélanges entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthylidisilazane associé ou non au divinyltétraméthylidisilazane étant particulièrement préféré.

Ce traitement in situ de silice par l'HMDZ est décrit en détail dans la demande de brevet WO-A-98/58997, qui est incorporée dans son intégralité dans le présent exposé par référence. Dans le cas où pareil traitement conduit à un pH basique, on peut ajouter dans la dispersion un neutralisant (H) tel que, par exemple, un acide faible (acide acétique ou phosphorique e.g.) ou une charge de silice telle que le quartz broyé.

La charge  $\delta.3$  peut également être microsphérique, c'est à dire de préférence constituée de microsphères organiques expansibles comportant, comme cela est connu en soi, une paroi polymère renfermant un liquide ou un gaz. On provoque l'expansion de ces microsphères en les chauffant au delà du point de ramollissement du polymère et à une température suffisante pour vaporiser le liquide ou dilater convenablement le gaz, lequel peut être par exemple un alcane tel que isobutane ou isopentane. La paroi peut consister, comme cela est connu en soi, en polymères ou copolymères, par exemple préparés à partir de monomères chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, acrylonitrile, méthacrylate de méthyle ou styrène ou mélanges de polymères et/ou copolymères, par exemple, notamment de copolymères acrylonitrile/méthacrylonitrile, copolymère acrylonitrile /chlorure de vinylidène. Voir notamment US-B-3 615 972.

On peut les incorporer dans la composition indifféremment à l'état expansé ou avant leur expansion, que l'on pourra induire, par chauffage approprié, lors de la réticulation de la composition.

Avant leur expansion, les microsphères auront de préférence un diamètre  
5 compris entre 3 et 50  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ .

On recherchera également un diamètre après expansion (in situ ou d'origine) compris notamment entre 10 et 150, en particulier entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ .

Ces charges pourront être présentes à raison :

- 10 ~ de 5 à 30 %, de préférence de 15 à 25 % par rapport à la composition totale sans les microsphères, pour les charges renforçantes  $\delta.1$ ,
- ~ de 5 à 40 %, de préférence de 10 à 30 % de préférence de 2 à 10 % et plus préférentiellement de plus de 3 ou 4 % en poids par rapport à la composition totale, pour les charges semi-renforçantes ou de bourrage  $\delta.2$ ,
- 15 ~ de 1 à 30 % en poids, de préférence de 2 à 10 % et plus préférentiellement de plus de 3 ou 4 % en poids par rapport à la composition totale pour la charge microsphérique  $\delta.3$ .

Plus généralement, sur le plan quantitatif, les compositions selon l'invention renvoient à des proportions standards dans le domaine technique considéré, sachant que l'on doit tenir  
20 compte également de l'application visée.

La résine ( $\rho$ ) est porteuse de motifs siloxyle alcényles de préférence vinylés de type  $M^{Vi}$  et  $D^{Vi}$ . Les substituants organiques des motifs siloxyle MDT et/ou Q de ces résines sont, par exemple, des radicaux méthyles isopropyltertiobutyle, n-hexyle ou  
25 phényle.

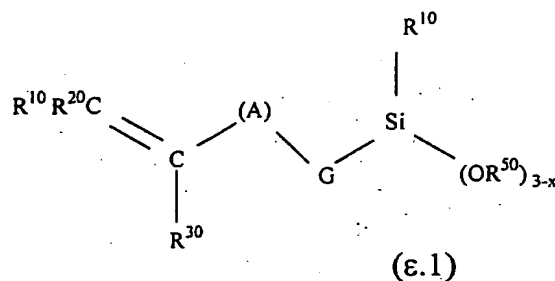
Ces résines silicone sont des POS ramifiés bien connus, dont les procédés de préparation sont décrits dans de très nombreux brevets.

Comme exemples de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT. Plus précisément, il peut s'agir en pratique d'une résine de type  $M M^{Vi} D D^{Vi} Q$ . Ces  
30 résines ( $\rho$ ) peuvent être solides ou liquides à température ambiante. Elles peuvent être en solution dans un solvant organique ou une huile silicone.

Le promoteur d'adhérence  $\epsilon$ , comprend de préférence :

- 35 ♦  $\epsilon.1$  au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en  $C_2-C_6$ .
- ♦  $\epsilon.2$  au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy.

L'organosilane alcoxylé (ε.1) du promoteur (ε) et plus particulièrement sélectionné parmi les produits de formule générale suivante :



5

dans laquelle :

- $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{30}$  sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_3$ ,
- A est un alkylène linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,
- G est un lien valenciel ou l'oxygène,
- $\text{R}^{40}$  et  $\text{R}^{50}$  sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  linéaire ou ramifié,
- $x' = 0$  ou 1,
- $x = 0$  à 2, de préférence 0 ou 1 et plus préférentiellement encore 0.

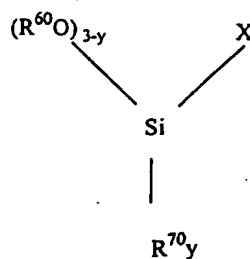
15

Sans que cela ne soit limitatif, il peut être considéré que le vinyltriméthoxysilane (VTMS) est un composé (ε.1) particulièrement approprié.

20

S'agissant du composé organosilicié (ε.2), il est prévu conformément à l'invention, de le choisir :

- soit parmi les produits (ε.2a) répondant à la formule générale suivante :

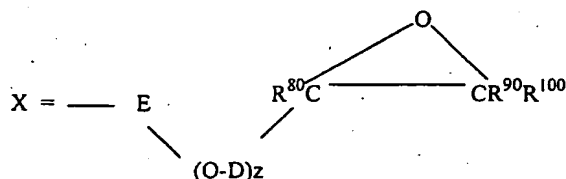


(ε.2a)

25

dans laquelle :

- $R^{60}$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1 - C4,
- $R^{70}$  est un radical alkyle linéaire ou ramifié
- 5 • y est égal à 0, 1, 2 ou 3, de préférence à 0 ou 1 et, plus préférentiellement encore à 0,



avec :

- 10  $\Delta$  E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaires ou ramifiés,
- $\Delta$  z qui est égal à 0 ou 1,
- $\Delta$   $R^{80}$ ,  $R^{90}$ ,  $R^{100}$  qui sont des radicaux identiques ou différents représentant l'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, l'hydrogène étant plus particulièrement
- 15 préféré,
- $\Delta$   $R^{80}$  et  $R^{90}$  ou  $R^{100}$  pouvant alternativement constituer ensemble avec les deux carbones porteurs de l'époxy, un cycle alkyle ayant de 5 à 7 chaînons,
- soit parmi les produits ( $\epsilon.2b$ ) constitués par des polydiorganosiloxanes époxyfonctionnels comportant au moins un motif de formule :



dans laquelle :

- X est le radical tel que défini ci-dessus pour la formule ( $\epsilon.2a$ )
- G est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes
- 25 de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et tolyle et phényle,
- p = 1 ou 2,
- 30 - q = 0, 1 ou 2,
- p + q = 1, 2 ou 3,

éventuellement au moins une partie des autres motifs de ces polydiorganosiloxanes sont des motifs de formule moyenne :



dans laquelle G a la même signification que ci-dessus et r a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Les composés (ε.2) sont donc préférentiellement des époxyalcoxysiliciés et plus  
5 préférentiellement encore des époxyalcoymonosilanes (ε.2a).

A titre d'exemples de tels composés (ε.2) on peut citer :

- le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO),
- ou le 3,4-époxy cyclohexyléthyltriméthoxysilane.

10 Selon l'invention, une combinaison avantageuse pour former le promoteur d'adhérence est la suivante :

#### VTMS / GLYMO

Sur le plan quantitatif, il peut être précisé que les proportions pondérales entre  
(ε.1), (ε.2), exprimées en pourcentages en poids par rapport au total des trois, sont les  
15 suivantes :

(ε.1) ≥ 10, de préférence compris entre 15 et 70 et plus préférentiellement  
encore 25 à 65,

(ε.2) ≤ 90, de préférence compris entre 70 et 15 et plus préférentiellement  
encore 65 à 25,

20 étant entendu que la somme de ces proportions en (ε.1), (ε.2), est égale à 100 %.

Il est à noter que dans le cas où la composition comprend un allongeur φ, alors que  
l'organosiloxane alcoxylé ε.1 comprend, de préférence, au moins un groupe alcényle en  
C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>.

25

L'agent facultatif λ de tenue thermique (à l'état réticulé), peut être par exemple  
choisi dans le groupe comprenant : TiO<sub>2</sub> ( particules de préférence de structure  
polycristalline majoritairement anatase ou majoritairement rutile, éventuellement traitées  
en surface et décrites notamment dans la demande de brevet Français FR 98 03396  
30 [R98041], les oxydes de fer ou de Cérium, les sels d'acide organique de métal, e.g. de fer  
ou de cérium, par exemple l'octoate de fer ou de cérium, le noir de carbone.

Les compositions silicones de l'invention peuvent en outre comprendre des additifs  
fonctionnels usuels φ. Comme familles d'additifs fonctionnels usuels φ, on peut citer :

35

- les allongeurs constitués par au moins un POS' α,ω ≡ SiH,
- les huiles POS hydroxylées utiles comme compatibilisant.
- les neutralisants,
- les colorants,

- les modulateurs d'adhérence,
- les additifs de tenue thermique,
- les additifs pour augmenter la consistance,
- les additifs de tenue thermique, de tenue aux huiles, au feu (par exemple les oxydes métalliques).

Le POS allongeur  $\phi$  facultatif peut être un POS présentant des motifs siloxyles terminaux de type :  $\text{HR}^0_2\text{SiO}_{1/2}$ , avec  $\text{R}^0$  identique ou différent entre eux et correspondant à un groupement alkyle ou linéaire ou ramifié en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  et/ou un aryle substitué ou non,  $\text{R}^0$  étant préférentiellement  $\text{CH}_3$ .

Outre ces motifs terminaux, ce POS ( $\phi$ ) est, par ailleurs, un polydiorganosiloxane, de préférence un polydiméthylsiloxane.

A titre d'exemples de POS ( $\phi$ ) on peut citer le poly(diméthylsiloxyl)- $\alpha,\omega$ -(diméthylhydrogénosiloxyl)siloxane. En pratique, ce PDMS  $\alpha,\omega$ -hydrogéné peut être un produit commercial tel que le RHODORSIL® 620 H2 de la Société RHODIA CHIMIE.

Concernant la préparation de la composition, elle est avantageusement réalisée comme suit :

- (i) l'ensemble catalytique  $\gamma$  est obtenu :
- soit par mélange de l'inhibiteur  $\gamma.2$  avec une solution/dispersion du catalyseur  $\gamma.1$ , de préférence dans une huile polysiloxanique éventuellement vinylée,
  - soit par mélange du catalyseur  $\gamma.1$  dans une dispersion de l'inhibiteur  $\gamma.2$  dans une huile silicone de viscosité inférieure ou égale à 100 000 mPa.s à 25°C, de préférence vinylée ;
- (ii) puis ensuite :
- a) on mélange tout d'abord une partie des constituants à l'exclusion de l'ensemble catalytique  $\gamma$  ;
  - b) on chauffe, de préférence sous vide ;
  - c) on refroidit ;
  - d) puis on ajoute, sous agitation, au prémélange ainsi obtenu, le reste des constituants, sauf l'ensemble catalytique  $\gamma$ , et enfin ce dernier.

Les constituants mis en œuvre sont préférentiellement :

- à l'étape a) :  $\alpha, \delta, \rho$
- à l'étape d) :  $\varepsilon, \beta, \lambda, \gamma$ .

La présente invention englobe également tout un volet d'application de la composition élastomère silicone adhésive ESA telle que définie ci-dessus réticulable par polyaddition et additionnée d'un ensemble catalytique platine/inhibiteur phosphinique (I) ou (II).

5 Les compositions conformes à l'invention peuvent être employées pour de multiples applications, comme l'assemblage des matériaux les plus divers (métaux, matières plastiques, verre et céramique) ou le jointolement dans différents domaines de l'industrie : automobile et transport, électroménager, électrotechnique, etc.

10 Pour ce qui est du jointolement, elles conviennent plus spécialement pour la formation de joints "in-situ" utilisés dans l'industrie. Ces joints "in-situ" englobent plusieurs types, à savoir les joints "flués" également appelés joints écrasés, les joints profilés sur pièce (JPP) également appelés joints en forme et enfin les joints injectés (ou surmoulés).

15 Les joints "flués" concernent dans l'industrie automobile, des assemblages ne devant pas être couramment démontés, comme par exemple les étanchéités des moteurs (bloque cylindre, culasse de plaque avant) et boîtes de vitesse. Dans le domaine de l'électroménager, on peut citer l'assemblage de plaques de four, l'assemblage de plaques de cuisson vitrocéramiques et l'assemblage de fer à repasser.

20 Les joints "profilés sur pièce" (JPP) sont utilisés dans le secteur du transport et de l'automobile, pour des applications d'étanchéité sur toutes les pièces moteur exigeant une démontabilité telles à titre d'exemples, le couvre culasse, pompe à huile, pompe à eau, boîte à eau, carter d'huile, carter de distribution, guide d'embrayage.

25 Les matériaux constituant ces pièces et sur lesquels les ESA selon l'invention, sont parfaitement adhérents, peuvent être le verre, l'acier inoxydable, la fonte, l'aluminium, la tôle galvanisée, la tôle électrozinguée, la tôle peinte avec peinture cataphorèse, le polyamide, les résines phénoplastes etc...

Dans le secteur de l'électroménager, différentes applications des ESA selon l'invention peuvent être citées :

- 30
- portes de fours électriques ou à gaz,
  - portes de fours micro-ondes, ou mixtes,
  - les plaques vitrocéramiques,
  - les pièces de fers à repasser,
  - tambour de machines à laver.

35 Les applications de ESA selon l'invention, envisageables dans l'industrie électrotechnique et électronique sont :

- couvercles de boîtiers électriques ou électroniques,
- cartes électroniques.



S'agissant de l'assemblage, et hormis l'assemblage de pièces par joint flué tel que décrit ci-dessus, on peut citer des applications de collage surfacique telles le collage de tissus par exemple sur sièges – sellerie – (secteur du transport). Les ESA selon l'invention sont particulièrement adaptées à cette application de par leur bon classement au  
5 niveau de la réglementation sécurité feu-fumée, de par son bon niveau de thixotropie qui évite une imprégnation du produit avant réticulation suivi d'un "tache" du tissu et enfin de par son bon niveau d'adhérence sur les supports constituant les assises (acier, inox, polyester, ABS, polycarbonate, velours etc...).

10 L'ESA monocomposant selon l'invention permet également de réaliser le collage de différentes pièces de sustentation en verre, acier inox et polyamide.

Ainsi, la composition ESA selon l'invention, peut être utilisée, à titre de colle pour l'assemblage d'au moins deux éléments. Un tel procédé d'application est caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à enduire au moins l'un des éléments à assembler une  
15 couche de composition selon l'invention, à assembler lesdits éléments en les appliquant les uns contre les autres, et à faire réticuler la colle élastomère, de préférence par chauffage.

Suivant une disposition avantageuse de l'invention, les éléments à assembler sont en nombre de deux.

Plus préférentiellement encore, l'un des éléments à assembler est un matériau  
20 fibreux tissé, tricoté, non tissé à base de fibres naturelles et/ou synthétiques classiques.

Il peut s'agir par exemple d'une application de collage de matériau fibreux e.g. textile, notamment dans le cadre de l'activité de sellerie.

Il apparaît donc que les domaines d'application de l'ESA monocomposant de polyaddition, réticulable à chaud selon l'invention sont les collages, assemblages et les  
25 jointoiments étanches, de manière performante et sûre, dans les secteurs de l'électroménager et l'automobile, entre autres.

La présente invention concerne enfin une colle, caractérisée en ce qu'elle comprend de la composition ESA monocomposant selon l'invention.

Outre ces applications assemblage et jointoiment de ces ESA selon  
30 l'invention [platine/phosphore (I) & (II)], on peut mentionner également leurs utilisations en moulage.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples qui suivent.

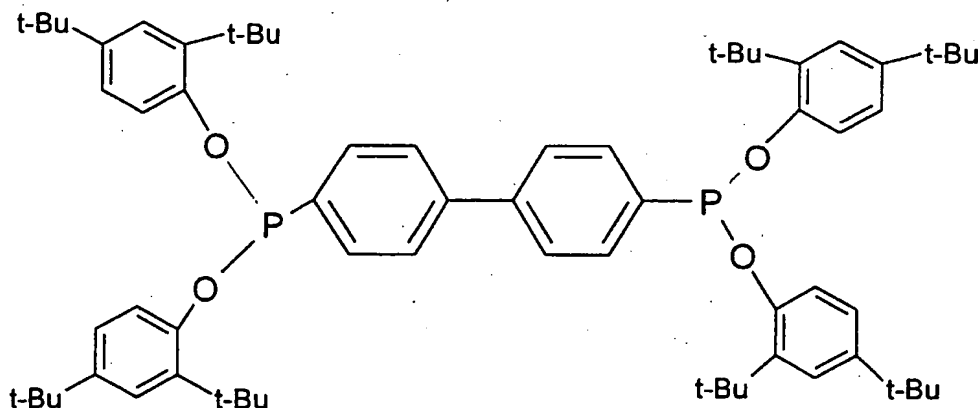
## EXEMPLES

## EXEMPLE 1 :

## A / FORMULATION ESA

- 5 - POS  $\alpha$ .1 : PolyDiMéthylSiloxane PDMS bloqué par des motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0,5}$  ayant une viscosité d'environ 100Pa.s et contenant environ 0,0022 fonctions SiVi pour 100 g d'huile;
- POS  $\beta$ : poly(diméthyl)(hydrogénométhyl)siloxane, bloqué par des motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{0,5}$  ayant une viscosité d'environ 25 mPa.s et contenant au total
- 10 environ 0,7 fonction SiH pour 100 g d'huile
- ensemble catalytique  $\gamma$  :
- o  $\gamma$ .1 platine métal sous la forme d'un complexe métallique, connu sous le nom de catalyseur de Karstedt en solution dans une huile vinylée PDMS
  - o  $\gamma$ .2 Irgafos® P-EPQ de formule :

15



- résine  $\rho$  : résine de structure  $\text{MM}^{\text{Vi}}\text{DD}^{\text{Vi}}\text{Q}$  contenant en poids environ 0,6% de groupes vinyles (Vi) et constituée de, en poids environ 17% de  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$  (motifs M), 0,5% de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0,5}$  (motifs  $\text{M}^{\text{Vi}}$ ), 75% de motifs  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  (motifs D) et 8% de motifs  $\text{SiO}_2$  (motifs Q)
- 20 - charge  $\delta$ .1 : Silice de combustion 200 m<sup>2</sup>/g traitée par l'octaméthylcyclotétrasiloxane
- charge  $\delta$ .2 de terre de diatomées de surface spécifique environ 5 m<sup>2</sup>/g et caractérisée par son pH voisin de 8 (CELITE® 350)
- 25 - promoteur  $\epsilon$ .1 : vinyltriméthoxysilane (VTMO)
- promoteur  $\epsilon$ .2 : glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)
- colorant  $\lambda$  : noir de carbone noir graphitol BLN en dispersion à 15% dans de l'huile PDMS de viscosité 1000 mPa.s.

## B / PREPARATION DE LA FORMULATION ESA

### 1. Prémélange

On prépare tout d'abord une suspension dénommée prémélange en mélangeant à  
5 température ambiante dans un réacteur de capacité environ 2 litres équipé d'une agitation  
centrale du type « ailes de papillon » (mélangeur planétaire), les ingrédients suivants :

- Résine silicone  $\rho$
- POS  $\alpha.1$
- $\delta.1$  silice et  $\delta.2$  CELITE® 350.

10 Le tout est homogénéisé pendant environ 50 min à une vitesse de rotation de l'agitateur de  
200 T ; la température atteint alors environ 80°C.

L'appareil est alors mis sous vide d'environ 25 mm Hg et la vitesse d'agitation est  
augmentée à 500 T pendant 5 min ; dans cette phase, la température atteint environ 125°C.

L'installation est ramenée à pression atmosphérique et on laisse refroidir.

15 L'ensemble est homogénéisé pendant encore 5 à 10 min à environ 350 T.

On recueille alors le prémélange ou empâtage qui sert à la formulation du monocomposant  
ESA sont mis en présence sans agitation.

### 2. Préparation d'une solution catalytique $\gamma$ ayant un ratio P/Pt = 1,5

20 10 g d'une solution de platine Karstedt  $\gamma.1$  contenant 12,6 % de Pt en poids (6,46 mmol de  
platine) sont placés dans un flacon muni d'une agitation magnétique.

5,01 g (4,85 mmol soit 0,75 équivalent) de l'inhibiteur  $\gamma.2$  défini ci-dessus ajoutés sur la  
solution précédente sous agitation.

A la fin de l'addition, le mélange réactionnel est maintenu sous agitation quelques  
25 minutes. Une solution catalytique jaune orangée est obtenue contenant 8,4 % de platine en  
poids. Cette solution limpide homogène et facilement manipulable est utilisée dans les  
exemples suivants.

L'analyse RMN de ce mélange réactionnel montre la disparition totale du catalyseur de  
Karstedt.

30

### 3. Formulation ESA

Dans le même mélangeur que précédemment sont mis en présence sous agitation :

- le prémélange ou empâtage obtenu en 1 supra
- promoteur  $\epsilon.1$ ,
- 35 - promoteur  $\epsilon.2$ ,
- POS  $\beta$ ,
- colorant  $\lambda$ .

Et on ajoute enfin l'ensemble catalytique  $\delta$  à la température ambiante.

Le tableau 1 donne la formulation réalisée.

Tableau 1

Réactifs(%)	Formulation ESA
Résine silicone $\rho$	20
POS Huile vinylée $\alpha.1$	42,83
Charge $\delta.2$ : Celite 350 -	31,5
Charge $\delta.1$ : Silice de combustion 200m <sup>2</sup> /g traitée par l'octaméthylcyclotétrasiloxane	2
promoteur $\epsilon.1$ : Silane VTMO	0,9
promoteur $\epsilon.2$ : Silane GLYMO	0,9
POS $\beta$ : Huile $\equiv\text{Si-H}$	1,86
ensemble catalytique $\gamma$ (ppm Pt)	20
Agent de tenue thermique $\lambda$ (colorant)	0,5

5

L'ensemble se présente sous la forme d'un élastomère consistant, thixotrope, de couleur noire.

## C/ EVALUATIONS

10

### 1/ Caractéristiques Rhéologiques

#### 1-1/ Propriétés mesurés au rhéomètre Carri-Med

- 15 La formule ESA monocomposant présente une caractéristique newtonienne avec une chute de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement. Les données représentatives de la viscosité, la coulabilité et l'extrusion figurent dans le tableau 2. Les conditions du rhéomètre (CARRI-MED) utilisées pour déterminer la viscosité sont présentées au tableau 3.

20

Tableau 2

	Valeurs Typiques
Viscosité - Carri-Med (Pa.s)	150 à 200
Seuil - Carri-Med (N/m <sup>2</sup> )	25 à 30
Coulabilité Boeing S7502 (mm)	5 à 10
Extrusion - 3mm/3bars(g/min)	10 à 15

5

Tableau 3

	Conditions sur rhéomètre
<b>Cône</b>	Diamètre: 2 cm Angle: 1 degré Entrefer: 28 microns Inertie: 1,07
<i>Protocole de mesure</i>	Temps d'attente: 1 minute Contrainte initiale: 0 N/m <sup>2</sup> Contrainte finale: 2500 N/m <sup>2</sup> Variation de contrainte: linéaire  <i>Temps de montée: 2 minutes</i> Temps de descente: 2 minutes
<i>Gradient de cisaillement</i>	25 s <sup>-1</sup>

**1-2/ Mise en Œuvre**

- 10 Un collage qualitatif consistant à coller une vitre interne sur une contre porte en métal peint a permis de faire les observations suivantes :
- La vitre est totalement collée après 15 minutes à 150°C.
  - Le fluage du RTV semble acceptable, selon les propriétés du tableau 2.
  - L'arrachage manuel de la vitre donne lieu à un faciès de rupture 100 % cohésif.

15

La formulation ESA monocomposant se comporte correctement lorsqu'elle est utilisée sur des supports identiques à ceux utilisés par nos clients.

## 2/ Cinétique de Réticulation

Afin d'évaluer précisément la cinétique de réticulation de la formulation, on a réalisé des collages mixtes (norme MNRPS 748 - joint de 1 mm d'épaisseur) entre Verre/Inox à différentes températures et après différents temps de réticulation. Les résultats sont présentés au tableau 4 :

Tableau 4

Temps (min)	Contrainte à la Rupture(MPa) / Cohésion (%)		
	135°C	150°C	200°C
5	Non Réticulé	Non Réticulé	Non Réticulé
10	Non Réticulé	0,9 / 100%	2,6 / 100%
15	0,9 / 100%	2,1 / 100%	2,7 / 100%
20	1,4 / 100%	2,2 / 100%	2,7 / 100%

10

Selon les résultats du tableau 4, à 150°C et 200°C il est nécessaire d'attendre 10 minutes pour atteindre la réticulation de l'ESA monocomposant c'est à dire que les éprouvettes sont alors manipulables.

15 Les optima sont obtenus au bout de 10 minutes à 200°C et de 15 minutes à 150°C.

La valeur de contrainte rupture optimale mesurée à 150°C correspond à plus de 80% de la valeur maximum enregistrée lors des collages de référence. A 200°C, c'est plus de 90% de la valeur référence qui sont atteints.

20

## 3/ Propriétés Mécaniques

Les valeurs typiques des propriétés mécaniques et leurs normes sont représentés au tableau 5. Ces caractéristiques ont été obtenues après réticulation optimale pendant 1 heure à

25 150°C.

Tableau 5

1h à 150 °C	Valeurs Typiques
Dureté Shore A (Norme ISO R 868, ASTM D2240)	60
Module à 100 % d'Allongement (Mpa) (Norme ISO R 37(H2), ASTM D412)	3,3
Résistance à la Rupture (Mpa) (Norme ISO R 37(H2), ASTM D412)	5,5
Allongement à la Rupture (%) (Norme ISO R 37(H2), ASTM D412)	200

#### 5 4/ Caractéristiques d'Adhésion et Tenue Thermique

##### 4-1/ Adhésion sur éprouvette - propriétés optimales

10 Les éprouvettes pour le test d'adhésion (norme MNRPS 748 - joint de 1 mm d'épaisseur) ont été reticulées pendant 1 heure à 150°C plus 24 heures de mûrissement à 23°C & 50% humidité relative (Initial). Un vieillissement thermique est effectué à 250°C pendant trois jours pour le collage mixte Verre/Inox.

Les essais ci-dessous ont été effectués sur la formulation ESA monocomposant (tableau 6).

15

Tableau 6

1 h à 150°C	À l'initial		
Assemblage	Alu/Alu	Inox/Inox	Verre/Inox
Cont. Rupture (MPa) (norme MNRPS 748)	2,7	2,6	2,9
Cohésion (%) (norme MNRPS 748)	100	100	100

#### 4-2/ Adhésion sur Eprouvette – Matériaux Différents

Le tableau 7 réuni les résultats d'adhésion (norme MNRPS 748) à l'initial, après traitement thermique en 72 heures à 250°C et après passage sur chaleur humide à 80% humidité relative en 240 heures à 50°C.

Les conditions de réticulation de 15 min. à 150°C (à l'initial) sont plus adaptées à la cadence de production des chaînes d'assemblages chez les clients, donc plus liées aux conditions réelles d'applications.

Tableau 7

15 min à 150°C		Contrainte à la rupture (MPa) / Cohésion (%)		
Assemblages		A l'initial	240h à 80% HR et 50°C	72h à 250°C
Verre	Acier Inoxydable	2,8 / 100	3,4 / 100	2,3 / 100
Verre	Tôle Aluminisée	3,1 / 100	3,2 / 100	2,1 / 100
Verre	Tôle Electrozinguée	3,0 / 100	4,1 / 100	1,9 / 100
Verre	Tôle Galvanisée	3,2 / 100	3,4 / 100	2,3 / 100
Acier Inoxydable	Acier Inoxydable	3,0 / 100	3,1 / 100	1,9 / 100
Tôle Aluminisé	Tôle Aluminisée	2,8 / 100	3,1 / 100	2,0 / 100
Tôle Electrozingué	Tôle Electrozinguée	3,4 / 100	3,6 / 100	1,9 / 100
Tôle Galvalisé	Tôle Galvanisée	3,4 / 100	3,6 / 100	2,1 / 100

Après vieillissement thermique en pointe de 72 heures à 250°C et chaleur humide, les valeurs de contrainte rupture mesurées sur la formule ESA monocomposant sont encore au minimum à 1,9 MPa (voir les valeurs présentées dans le tableau 7). Concernant les faciès de rupture, ils sont cohésifs superficiels, c'est à dire qu'il reste sur une des deux parties du collage une fine pellicule d'élastomère. Ceci aurait pu être inquiétant si les valeurs de contraintes avaient été basses, mais avec une moyenne de 2,15 MPa, nous pouvons être sûrs du bon comportement du produit en tenue thermique.



#### 4-3/ Adhésion des Equerres sur Vitre Externe

- On réalise un collage consistant à assembler des équerres en acier inox sur une porte de four en verre sérigraphié. La réticulation de la formulation ESA monocomposant s'est faite pendant 15 minutes à 150 C (Tableau 8)

Tableau 8

15 min � 150�C	Equerres sur Porte de Four
Cont. Rupture (MPa) (norme MNRPS 748)	1,83
Cohesion (%) (norme MNRPS 748)	100

- 10 Après 15 minutes à 150 C, ces valeurs sont tout à fait suffisantes pour l'application. Le faciès de rupture est 100% cohésif et la force de cisaillement approche 70 % de la valeur enregistrée sur éprouvettes après 1 heure à 150 C (tableau 6).

#### 15 5/ Stabilité

Après plusieurs mois de stockage, au minimum 4 mois, la formule ESA monocomposant n'est pas réticulée et il est encore possible de l'utiliser dans les applications visées, comme le montre les propriétés mécaniques et d'adhérence après 4 mois (tableau 9 et 10):

20

Tableau 9

	ESA monocomposant (Initial)	ESA monocomposant (� 4 mois)
Dureté Shore A (Norme ISO R 868, ASTM D2240)	60	60
Module � 100 % d'All. (MPa) (Norme ISO R 37(H2), ASTM D412)	3,3	3,5
Résistance � la Rupture (MPa) (Norme ISO R 37(H2), ASTM D412)	5,5	3,9
Allongement � la Rupture (%) (Norme ISO R 37(H2), ASTM D412)	200	165

Les éprouvettes pour le test d'adhésion (norme MNRPS 748 - joint de 1 mm d'épaisseur) ont été reticulées pendant 1 heure à 150°C plus 24 heures de mûrissement à 23°C&50% HR.

5

Tableau 10

Assemblage	ESA monocomposant (Initial)	
	Alu/Alu	Inox/Inox
<b>Cont. Rupture (MPa)</b> (norme MNRPS 748)	<b>2,7</b>	<b>2,6</b>
<b>Cohésion (%)</b> (norme MNRPS 748)	<b>100</b>	<b>100</b>

Assemblage	ESA monocomposant (à 4 mois)	
	Alu/Alu	Inox/Inox
<b>Cont. Rupture (MPa)</b> (norme MNRPS 748)	<b>3,2</b>	<b>2,7</b>
<b>Cohésion (%)</b> (norme MNRPS 748)	<b>100</b>	<b>90</b>

## 10 6/ Vieillissement Thermique de Long Durée

Le tableau 11 réunit les résultats d'adhésion (norme MNRPS 748) des assemblage verre et acier inoxydable après traitement thermique de long durée en 1000 heures à 180, 200 et 225°C.

15

Tableau 11

1 h à 150°C	Traitement Thermique en 1000 heures		
Assemblage	180°C	200°C	225°C
Cont. Rupture (MPa) (norme MNRPS 748)	3,3	2,7	2,6
Cohésion (%) (norme MNRPS 748)	100	100	50*

\* cohésion superficielle

5

## 7/ Discussions et Conclusions

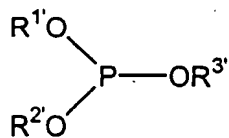
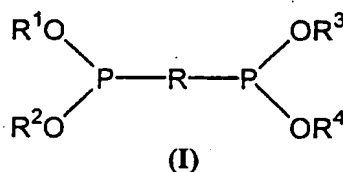
Tous les résultats qui sont présentés aux tableaux 2 à 11, montrent que la formulation ESA monocomposante est bien adaptée pour l'application de collages de porte de fours, surtout  
10 au niveau des propriétés rhéologiques, d'adhésion, de tenue thermique accompagnée d'une cinétique rapide compatible avec les cadences industrielles.

## REVENDICATIONS

1. Composition élastomère silicone, adhésive, et réticulable à chaud par polyaddition (hydrosilylation), cette composition étant du type de celles comprenant :

- 5     ♦  $\alpha$ / au moins un PolyOrganoSiloxane (POS) porteur d'insaturation(s) éthylénique(s) et/ou acétylénique(s), {POS à motifs  $\equiv\text{Si}$ -[insaturation]} ;
- ♦  $\beta$ / au moins un polyorganosiloxane (POS) porteur de motifs  $\equiv\text{Si-H}$  ;
- ♦  $\gamma$ / un ensemble catalytique comportant :
- 10       ~  $\gamma.1$  au moins un catalyseur métallique (de préférence à base de platine),
- ~  $\gamma.2$  et au moins un inhibiteur de réticulation ;
- ♦  $\delta$ / une charge ;
- ♦  $\epsilon$ / au moins un promoteur d'adhérence ;
- ♦  $\rho$ / au moins une résine POS ;
- ♦  $\lambda$ / au moins un agent de tenue thermique ;
- 15     ♦  $\phi$ / éventuellement au moins un autre additif fonctionnel ;

caractérisée en ce qu'elle est monocomposante et ce que l'inhibiteur de réticulation  $\lambda.2$  est sélectionné dans le groupe de composés de formule (I) ou (II) suivantes :



(II)

20 dans lesquelles :

$\text{R}$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^{1'}$ ,  $\text{R}^{2'}$  et  $\text{R}^{3'}$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyl linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryle substitué ou non, notamment :

- iv. un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,
- 25 v. un radical alkyle comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou

- vi. un radical aryle ou alkylaryle, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

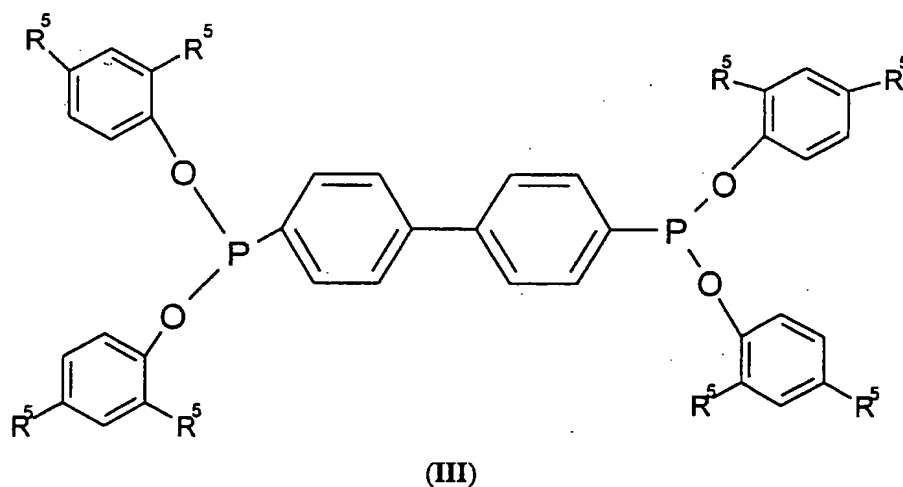
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le radical R de la formule (I) de l'inhibiteur  $\gamma$ .1 est un alkyle cyclique ou un radical aryle, de préférence le bi-phényle.

10

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les radicaux  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  des formules (I) & (II) de l'inhibiteur  $\gamma$ .2 sont des alkyles cycliques, des aryles ou des alkylaryles, de préférence des phényles substitués.

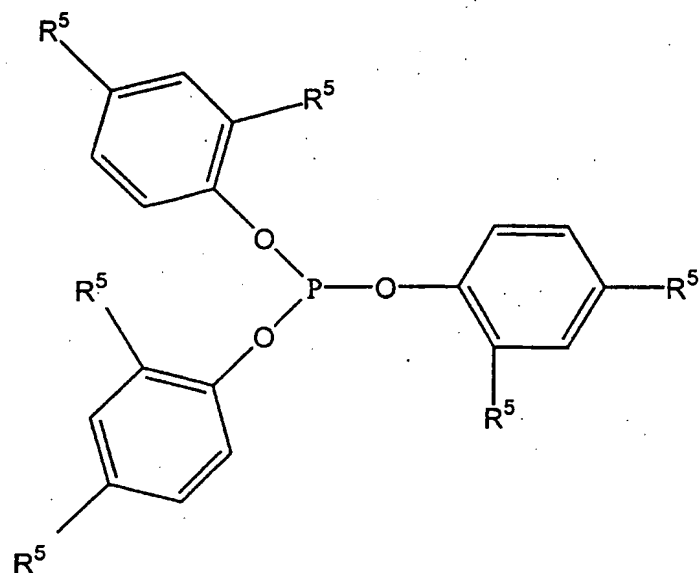
15

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'inhibiteur  $\gamma$ .2 répond à l'une des formules (III) & (IV) suivantes :



20

37

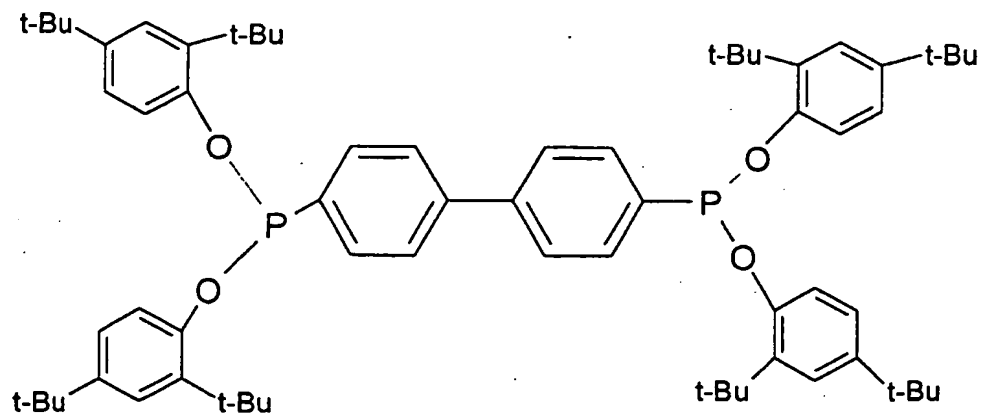


(IV)

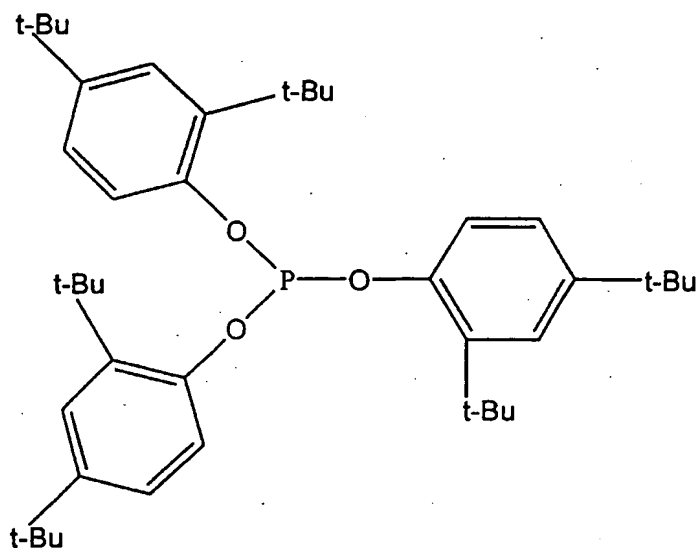
dans lesquelles les radicaux  $R^5$ , identiques ou différents, de préférence identiques, sont des  
5 alkyles linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'inhibiteur  $\gamma$ .1  
répond aux formules (V) ou (VI) :

10



(V)



(VI)

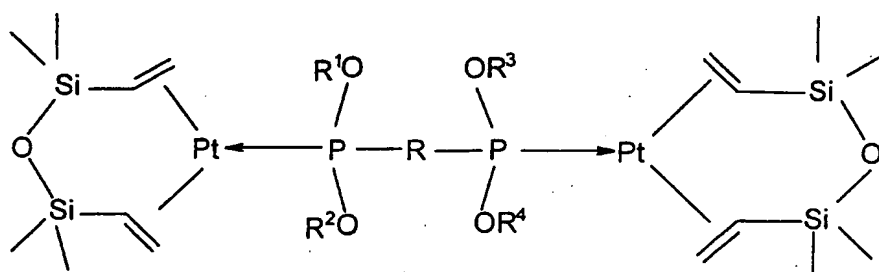
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le catalyseur  $\gamma.1$  est un catalyseur au platine.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le ratio pondéral Phosphore de  $\gamma.2$ /Platine de  $\gamma.1$  est tel que :

- $P/Pt \geq 1$
- de préférence  $5 \geq P/Pt \geq 1$
- et plus préférentiellement encore  $4 \geq P/Pt \geq 1$

8. Composition catalytique selon la revendication 6, caractérisée en ce que le catalyseur  $\gamma.1$  est un complexe platine/siloxane insaturé, de préférence platine/vinylsiloxane, et plus préférentiellement encore un complexe de Karstedt.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que l'ensemble catalytique  $\gamma$  comprend l'espèce chimique suivante (I') :



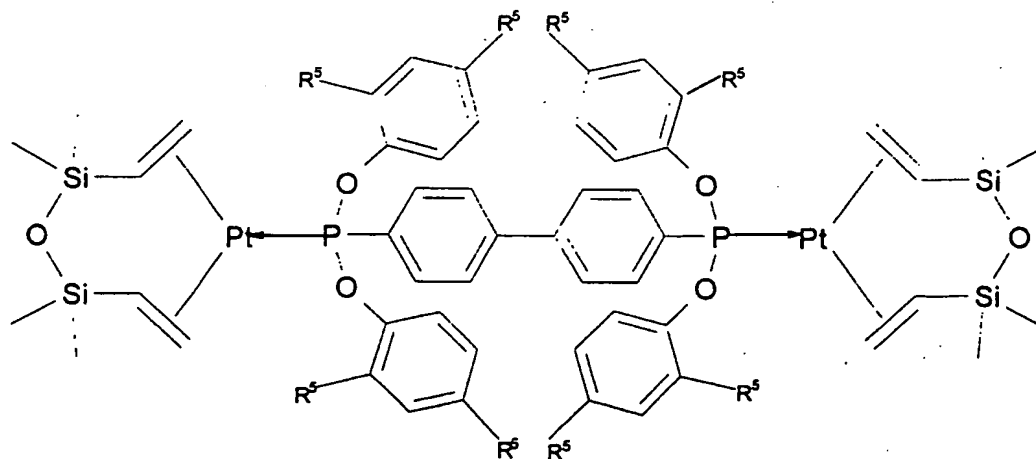
(I')

dans laquelle :

- 5 R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle linéaire, ramifié ou cyclique, ou un radical aryle substitué ou non, notamment :

- vii. un radical alkyle linéaire ou ramifié, ayant notamment de 2 à 30 atomes de carbone (C), de préférence de 2 à 12 C,
- viii. un radical alkyle comportant un ou plusieurs cycles, notamment 1 ou 2, un cycle pouvant avoir notamment de 4 à 14 C, de préférence de 5 à 8 C, ou
- 10 ix. un radical aryle ou alkylaryle, comprenant un ou plusieurs cycles aromatiques accolés ou non accolés, notamment 1 ou 2 cycles, un cycle pouvant comprendre de 4 à 14 C, de préférence de 6 à 8 C, éventuellement substitué(s) par 1 ou plusieurs, notamment de 1 à 2, alkyle(s) linéaire(s) ou
- 15 ramifié(s), notamment ayant de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'ensemble catalytique  $\gamma$  comprend l'espèce chimique suivante (III') :

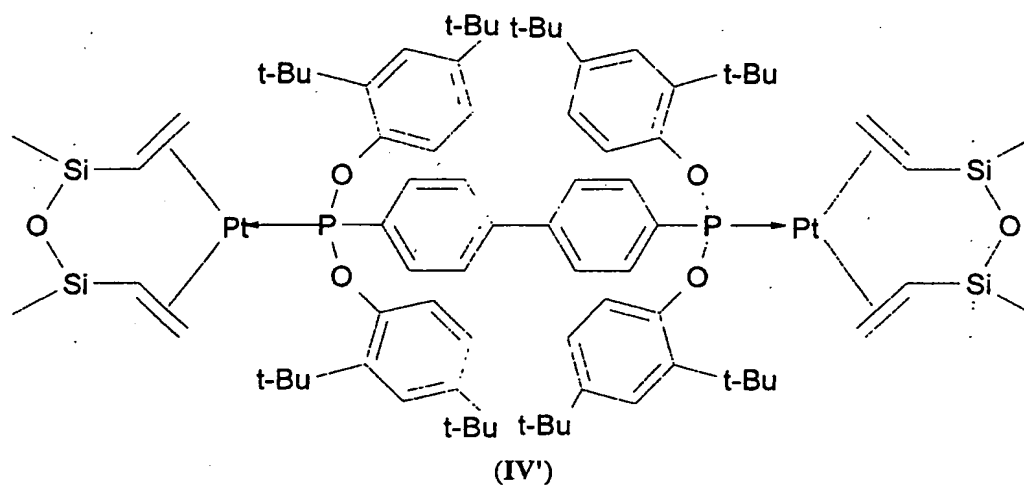


(III')



dans laquelle les radicaux  $R^5$ , identiques ou différents, de préférence identiques, sont des alkyles linéaires ou ramifiés, ayant notamment de 1 à 12 C, de préférence de 4 à 12 C.

- 5 11. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'ensemble catalytique  $\gamma$  comprend l'espèce chimique suivante (IV') :

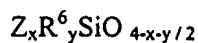


12. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que :

- ♦ le ou les POS  $\alpha$  comprennent des motifs siloxyles



et des motifs siloxyles de formule :



- ♦ le ou les POS  $\beta$  comprennent des motifs siloxyles



et des motifs siloxyles de formule :



formules dans lesquelles les divers symboles ont la signification suivante :

- ⇒ les symboles  $R^6$ , identiques ou différents, représentent chacun un groupement de nature hydrocarbonée non hydrolysable, ce radical pouvant être :
- \* un radical alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et pouvant comporter de 1 à 6 atomes de chlore,
  - \* des radicaux cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et pouvant contenir de 1 à 4 atomes de chlore,
  - \* des radicaux ayles, alkyaryles et ayant de 6 à 8 atomes de carbone et pouvant contenir de 1 à 4 atomes de chlore,
  - \* des radicaux cyanoalkyle ayant de 3 à 4 atomes de carbone ; les groupes méthyle ; éthyle ; propyle ; isopropyle ; butyle ; isobutyle ; n-pentyle ; t-butyle ; chlorométhyle ; dichlorométhyle ;  $\alpha$ -chloroéthyle ;  $\alpha,\beta$ -dichloroéthyle ;  $\beta$ -cyanoéthyle ;  $\gamma$ -cyanopropyle, phényle : p-chlorophényle ; m-chlorophényle ; dichloro-3,5 phényle ; trichlorophényle ; tétrachlorophényle ; o-, p- ou m-totyle ; xylyles comme diméthyl-2, 3-phényle, diméthyl-3, 4-phényle, étant préférés ; les radicaux méthyle et phényle étant particulièrement préférés ;
- ⇒ les symboles Z, représentant un groupe alcényle en  $C_2-C_6$  (de préférence vinyle) ;
- ⇒ n = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- ⇒ x = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
- ⇒ y = un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;
- ⇒ la somme x + y se situe dans l'intervalle allant de 1 à 3,
- ⇒ w = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 .

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- $\alpha$  – au moins un POS présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en  $C_2-C_6$  liés au silicium,
- $\beta$  – au moins un POS présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
- $\gamma$  – un ensemble catalytique tel que défini dans les revendications 2 à 12,
- et/ un promoteur d'adhérence de préférence binaire, et plus préférentiellement encore consistant en :  
 $\Delta$  et  $\Delta$  au moins un organosilane alcoxylé contenant par molécule, au moins un groupe alcényle en  $C_2-C_6$ ,

A.2 A au moins un composé organosilicé comprenant au moins un radical époxy;

- $\delta$ / une charge minérale et/ou microsphérique et/ou creuse et/ou inorganique expansée et/ou expansable;
- 5 -  $\rho$  / éventuellement au moins une résine POS porteuse de motifs siloxyle T et/ou Q, éventuellement M et/ou D et de motifs siloxyle alcényles -de préférence vinylés de type  $M^{Vi}$  et/ou  $D^{Vi}$ -, les résines de type  $M M^{Vi} D D^{Vi} Q$  étant tout particulièrement préférées;
- $\lambda$  éventuellement au moins un colorant;
- 10 -  $\phi$ / éventuellement au moins un autre additif fonctionnel.

14. Composition la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce qu'elle est RTV et en ce que son (ou ses) constituant(s) POS  $\alpha$  et/ou  $\rho$  est (sont) choisi(s) parmi les POS alcénysilylés ayant une viscosité à 25°C  $\eta$  telle que :

15  $200 \leq \eta \leq 200\,000$  mPa.s.  
de préférence  $500 \leq \eta \leq 100\,000$  mPa.s.

15. Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé :

- 20 ➤ en ce que l'ensemble catalytique  $\gamma$  est obtenu :
- soit par mélange de l'inhibiteur  $\gamma.2$  avec une solution/dispersion du catalyseur  $\gamma.1$ , de préférence dans une huile polysiloxanique éventuellement vinylée,
  - soit par mélange du catalyseur  $\gamma.1$  dans une dispersion de l'inhibiteur  $\gamma.2$
- 25 dans une huile silicone de viscosité inférieure ou égale à 100 000 mPa.s à 25°C, de préférence vinylée ;
- et en ce que :
- a) on mélange tout d'abord une partie des constituants à l'exclusion de l'ensemble catalytique  $\gamma$  ;
  - b) on chauffe, de préférence sous vide ;
  - c) on refroidit ;
  - d) puis on ajoute, sous agitation, au prémélange ainsi obtenu, le reste des constituants sauf l'ensemble catalytique  $\gamma$ , et enfin ce dernier.
- 30

35 16. Application à titre de colle de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, ou obtenue par le procédé selon la revendication 15.

17. Colle notamment caractérisée en ce qu'elle comprend de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, ou obtenue par le procédé selon la revendication 15.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L83/07 C09K3/10 C09J183/04 C08K5/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C09K C09J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/092890 A (THIRIA REMI ; RHONE POULENC CHIMIE (FR); STERIN SEBASTIEN (FR)) 13 November 2003 (2003-11-13) claims 1-38 page 20, line 8 - line 20 -----	1-15
X	WO 99/32552 A (DEGUSSA ; HASELHORST ROLF (DE); KARCH RALF (DE); GE BAYER SILICONES) 1 July 1999 (1999-07-01) claims 1-3 page 9, line 5 - line 7 -----	1-4, 6
A	US 5 380 812 A (LUTZ MICHAEL A ET AL) 10 January 1995 (1995-01-10) claim 1 column 13 - column 14 ----- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 2004

Date of mailing of the international search report

18/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03476

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/60011 A (BARRANDON GEORGES ;HOWE FABIENNE (FR); LOUBET OLIVIER (FR); MOULIN) 12 October 2000 (2000-10-12) cited in the application claim 1	1
A	US 6 300 455 B1 (BOX EMILE ET AL) 9 October 2001 (2001-10-09) claims 1-8 column 4, line 48 - line 60	1
A	EP 0 761 759 A (BAYER AG) 12 March 1997 (1997-03-12) claims 1-3,5-9	1
A	EP 0 182 611 A (DOW CORNING) 28 May 1986 (1986-05-28) claims 1-9	1
A	EP 0 516 282 A (DOW CORNING) 2 December 1992 (1992-12-02) claim 1	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03476

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03092890	A	13-11-2003	FR 2838985 A1 WO 03092890 A2	31-10-2003 13-11-2003
WO 9932552	A	01-07-1999	DE 19757221 A1 WO 9932552 A2 EP 1045880 A2 JP 2001527111 T US 6346562 B1	24-06-1999 01-07-1999 25-10-2000 25-12-2001 12-02-2002
US 5380812	A	10-01-1995	CA 2139821 A1 DE 69509926 D1 DE 69509926 T2 EP 0662490 A2 JP 7238185 A	11-07-1995 08-07-1999 24-02-2000 12-07-1995 12-09-1995
WO 0060011	A	12-10-2000	FR 2791994 A1 AU 3826400 A BR 0009637 A CZ 20013582 A3 EP 1173518 A1 WO 0060011 A1 JP 2002541297 T PL 351485 A1 SK 14122001 A3	13-10-2000 23-10-2000 15-01-2002 15-05-2002 23-01-2002 12-10-2000 03-12-2002 22-04-2003 09-05-2002
US 6300455	B1	09-10-2001	AT 240987 T AU 741611 B2 AU 5663798 A BR 9714444 A CA 2276010 A1 DE 59710143 D1 WO 9829497 A1 EP 0948565 A1 ES 2200214 T3 HU 0000784 A2 ID 22339 A JP 2001508096 T NO 993163 A PL 334880 A1 SI 20077 A SK 89399 A3 TR 9901506 T2 ZA 9711636 A	15-06-2003 06-12-2001 31-07-1998 21-03-2000 09-07-1998 26-06-2003 09-07-1998 13-10-1999 01-03-2004 28-07-2000 30-09-1999 19-06-2001 25-06-1999 27-03-2000 30-04-2000 18-01-2000 21-09-1999 08-07-1998
EP 0761759	A	12-03-1997	DE 19532316 C1 AT 236221 T AU 716990 B2 AU 6430296 A CA 2184441 A1 DE 59610291 D1 EP 0761759 A2 ES 2196110 T3 JP 9183906 A NO 963609 A PL 315870 A1	22-05-1997 15-04-2003 16-03-2000 06-03-1997 02-03-1997 08-05-2003 12-03-1997 16-12-2003 15-07-1997 03-03-1997 03-03-1997
EP 0182611	A	28-05-1986	US 4593084 A CA 1243037 A1	03-06-1986 11-10-1988

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0182611 A		DE 3581172 D1	07-02-1991
		EP 0182611 A2	28-05-1986
		JP 1756442 C	23-04-1993
		JP 4046277 B	29-07-1992
		JP 61122293 A	10-06-1986
EP 0516282 A	02-12-1992	US 5125998 A	30-06-1992
		BR 9201649 A	15-12-1992
		CA 2067424 A1	03-11-1992
		EP 0516282 A1	02-12-1992
		JP 5148452 A	15-06-1993
		MX 9202029 A1	01-11-1992



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 03/03476

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C08L83/07 C09K3/10 C09J183/04 C08K5/56		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08L C09K C09J C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 03/092890 A (THIRIA REMI ; RHONE POULENC CHIMIE (FR); STERIN SEBASTIEN (FR)) 13 novembre 2003 (2003-11-13) revendications 1-38 page 20, ligne 8 - ligne 20	1-15
X	WO 99/32552 A (DEGUSSA ; HASELHORST ROLF (DE); KARCH RALF (DE); GE BAYER SILICONES) 1 juillet 1999 (1999-07-01) revendications 1-3 page 9, ligne 5 - ligne 7	1-4, 6
A	US 5 380 812 A (LUTZ MICHAEL A ET AL) 10 janvier 1995 (1995-01-10) revendication 1 colonne 13 - colonne 14	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  7. mai 2004		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  18/05/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Depijper, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No  
PCT/FR 03/03476

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00/60011 A (BARRANDON GEORGES ;HOWE FABIENNE (FR); LOUBET OLIVIER (FR); MOULIN) 12 octobre 2000 (2000-10-12) cité dans la demande revendication 1	1
A	US 6 300 455 B1 (BOX EMILE ET AL) 9 octobre 2001 (2001-10-09) revendications 1-8 colonne 4, ligne 48 - ligne 60	1
A	EP 0 761 759 A (BAYER AG) 12 mars 1997 (1997-03-12) revendications 1-3,5-9	1
A	EP 0 182 611 A (DOW CORNING) 28 mai 1986 (1986-05-28) revendications 1-9	1
A	EP 0 516 282 A (DOW CORNING) 2 décembre 1992 (1992-12-02) revendication 1	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No

PCT/FR 03/03476

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03092890	A	13-11-2003	FR 2838985 A1 WO 03092890 A2	31-10-2003 13-11-2003
WO 9932552	A	01-07-1999	DE 19757221 A1 WO 9932552 A2 EP 1045880 A2 JP 2001527111 T US 6346562 B1	24-06-1999 01-07-1999 25-10-2000 25-12-2001 12-02-2002
US 5380812	A	10-01-1995	CA 2139821 A1 DE 69509926 D1 DE 69509926 T2 EP 0662490 A2 JP 7238185 A	11-07-1995 08-07-1999 24-02-2000 12-07-1995 12-09-1995
WO 0060011	A	12-10-2000	FR 2791994 A1 AU 3826400 A BR 0009637 A CZ 20013582 A3 EP 1173518 A1 WO 0060011 A1 JP 2002541297 T PL 351485 A1 SK 14122001 A3	13-10-2000 23-10-2000 15-01-2002 15-05-2002 23-01-2002 12-10-2000 03-12-2002 22-04-2003 09-05-2002
US 6300455	B1	09-10-2001	AT 240987 T AU 741611 B2 AU 5663798 A BR 9714444 A CA 2276010 A1 DE 59710143 D1 WO 9829497 A1 EP 0948565 A1 ES 2200214 T3 HU 0000784 A2 ID 22339 A JP 2001508096 T NO 993163 A PL 334880 A1 SI 20077 A SK 89399 A3 TR 9901506 T2 ZA 9711636 A	15-06-2003 06-12-2001 31-07-1998 21-03-2000 09-07-1998 26-06-2003 09-07-1998 13-10-1999 01-03-2004 28-07-2000 30-09-1999 19-06-2001 25-06-1999 27-03-2000 30-04-2000 18-01-2000 21-09-1999 08-07-1998
EP 0761759	A	12-03-1997	DE 19532316 C1 AT 236221 T AU 716990 B2 AU 6430296 A CA 2184441 A1 DE 59610291 D1 EP 0761759 A2 ES 2196110 T3 JP 9183906 A NO 963609 A PL 315870 A1	22-05-1997 15-04-2003 16-03-2000 06-03-1997 02-03-1997 08-05-2003 12-03-1997 16-12-2003 15-07-1997 03-03-1997 03-03-1997
EP 0182611	A	28-05-1986	US 4593084 A CA 1243037 A1	03-06-1986 11-10-1988

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No  
PCT/FR 03/03476

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0182611 A		DE 3581172 D1	07-02-1991
		EP 0182611 A2	28-05-1986
		JP 1756442 C	23-04-1993
		JP 4046277 B	29-07-1992
		JP 61122293 A	10-06-1986
EP 0516282 A	02-12-1992	US 5125998 A	30-06-1992
		BR 9201649 A	15-12-1992
		CA 2067424 A1	03-11-1992
		EP 0516282 A1	02-12-1992
		JP 5148452 A	15-06-1993
		MX 9202029 A1	01-11-1992